

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1^{er} MARS 1948.

PRÉSIDENTE DE M. HENRI VILLAT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la motricité des grosses artères.*

Note (1) de MM. LÉON BINET et MÉJER BURSTEIN.

La motricité des gros vaisseaux a été généralement explorée sur des lambeaux vasculaires *in vitro*. La technique que nous allons décrire, et qui dérive de celle utilisée antérieurement pour enregistrer les réactions vasomotrices au niveau de la patte (2), permet d'examiner *in situ* le comportement d'un segment vasculaire à connexions nerveuses intactes, irrigué avec le sang artériel de l'animal lui-même, et dans lequel les conditions hémodynamiques (débit, pression) sont parfaitement physiologiques. L'expérience consiste ici à isoler un segment artériel, constitué par les deux artères iliaques externes réunies par une bande de l'aorte, et de la perfuser à débit constant avec le sang artériel prélevé à l'artère carotide, après avoir remplacé la résistance artériolaire par une résistance artificielle réglable. Le débit étant constant, la vasoconstriction, si elle existe, s'enregistre par une élévation de la pression et la vasodilatation par une baisse.

Voici quelques détails de technique (*voir schéma*) :

Chien chloralosé; après incision basse de la paroi abdominale, on lie l'aorte juste au-dessous de la naissance des deux artères iliaques externes, puis à un demi-centimètre au-dessus. (Cette dernière ligature est pratiquée tout à fait vers la fin de l'expérience, au moment où l'on commence l'enregistrement.) On lie également toutes les petites branches qui naissent entre les deux ligatures. On introduit une canule dans le bout central de chacune des deux artères fémorales et on la fixe au delà de la naissance de la première collatérale de l'artère iliaque externe. (L'artère iliaque externe donne sa première branche de division après un parcours de 3-4^{cm}.) L'animal est hépariné (3-4 mg/kg de Liquémine « Roche » par voie intraveineuse); par l'intermédiaire d'un appareil perfuseur de Jouvelet, on aspire le sang, à débit constant, dans l'artère carotide et on l'envoie dans

(1) Séance du 23 février 1948.

(2) L. BINET et M. BURSTEIN, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 392.

C. R., 1948, 1^{er} Semestre. (T. 226, N° 9.)

une des deux canules. Après avoir irrigué le segment artériel formé par les deux artères iliaques externes et une bande de l'aorte, segment isolé du fait des ligatures, le sang s'échappe par la canule opposée. En utilisant un débit physiologique ($40-50\text{ cm}^3/\text{minute}$ pour un chien de 10 kg), la pression dans les vaisseaux est faible, de l'ordre de 15 à 20 mm de Hg, et ceci du fait de l'absence de résistance artériolaire. Pour rétablir une pression normale, nous avons eu recours à une résistance artificielle réglable. Elle consiste en l'utilisation d'un flacon rempli de mercure qui est fermé par un bouchon percé de deux trous. Par le premier trou passe un tube qui plonge dans le mercure à une hauteur variable et qui est relié par un caoutchouc avec la canule par laquelle le sang s'écoule; par l'autre trou passe un deuxième tube qui n'atteint pas le mercure et qui est relié à une canule fixée dans le bout central d'une veine fémorale. Dans ces conditions, le sang, après avoir irrigué

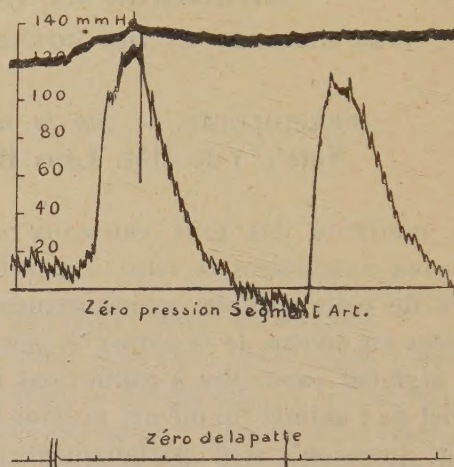
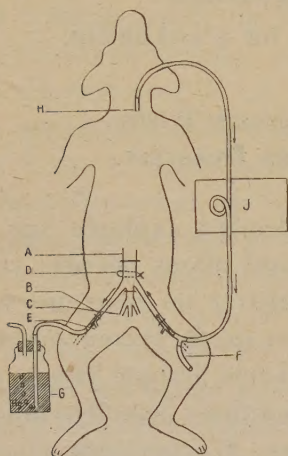


Schéma. — A, aorte; B, artère iliaque externe; C, artère iliaque interne; D, fil liant les petites branches naissant entre les deux ligatures; E, première collatérale de l'artère iliaque externe; F, caoutchouc allant vers un manomètre à mercure et mesurant la pression à l'entrée des vaisseaux; G, flacon rempli de mercure, une branche plongeant dans le mercure communique avec l'artère; l'autre communique avec une canule fixée dans le bout central de la veine iliaque; H, artère carotide.

Figure. — Chien de 10 kg . Débit de la perfusion 60 cm^3 par minute. *En haut*, pression dans les vaisseaux perfusés; *en bas*, pression carotidienne. Temps en minutes. Au premier signal, injection de 15 mg d'adrénaline directement dans les vaisseaux irrigués. Au deuxième signal, cette même quantité d'adrénaline est injectée dans la veine jugulaire externe. L'hypertension carotidienne est pratiquement la même dans les deux cas; il existe une hausse de pression dans les vaisseaux irrigués après la première injection, mais pas après la seconde.

le segment artériel, traverse une couche de mercure d'une hauteur réglable et puis revient par la veine fémorale dans la circulation générale. En plongeant plus ou moins profondément le tube d'écoulement dans le mercure, on règle la résistance à la sortie des vaisseaux; nous choisissons une résistance telle que la pression à l'entrée des vaisseaux soit de l'ordre de $12-14\text{ cm}$ Hg. En résumé, il s'agit d'un segment vasculaire, isolé au point de vue circulatoire, dont l'innervation est intacte et qui est perfusé avec le sang artériel de l'animal lui-même; une résistance artificielle remplace la résistance artériolaire. Une réaction vasomotrice^o doit se manifester dans ces conditions par une modification de la pression à l'entrée des vaisseaux.

Nous avons étudié sur cette préparation les effets de l'adrénaline, de

l'histamine et de l'acétylcholine, injectées, soit dans la circulation générale, soit directement dans le segment irrigué. Dans ce dernier cas, le produit est dissous dans 0^{cm³},2 de sérum salé et injecté dans la partie aspirante du caoutchouc de l'appareil perfuseur, ce qui évite tout effet mécanique de l'injection elle-même. Le sérum salé seul est sans effet sur le tonus vasculaire. Nous avons d'autre part essayé d'agir sur le tonus des gros vaisseaux par voie réflexe.

Adrénaline. — Injectée directement dans le segment artériel, l'adrénaline (2 à 20^{µg} suivant les chiens) détermine généralement une hausse tensionnelle dans les vaisseaux irrigués de 5 à 20^{mm} Hg, suivie d'un retour à la normale; en même temps la pression carotidienne s'élève. La même dose d'adrénaline injectée par voie intraveineuse, donne la même hypertension carotidienne, sans que la pression dans les vaisseaux irrigués monte (*fig.*). Il semble donc que dans les conditions expérimentales où nous nous plaçons, les grosses artères réagissent à des doses assez considérables d'adrénaline, mais que cette réaction ne joue pas dans la genèse de l'hypertension artérielle déclenchée par l'adrénaline.

Acétylcholine et histamine. — Injectées par voie intra-artérielle à la dose de 1 à 10^{µg}, l'acétylcholine et l'histamine n'agissent pas sur la pression dans les vaisseaux perfusés. Donc, si l'on prend comme test la résistance opposée au passage du sang, les grosses artères sont insensibles vis-à-vis de l'acétylcholine et de l'histamine.

Système nerveux. — Nous avons excité par un courant faradique le bout central du nerf vague sectionné au cou et le bout central du nerf de Hering. Dans le premier cas on a une hypertension carotidienne par vasoconstriction, dans le deuxième une hypotension par vasodilatation. D'après nos expériences, ces excitations sont pratiquement sans répercussion sur le tonus des grosses artères.

Il semble ainsi que la motricité des grosses artères joue un rôle tout à fait insignifiant dans la genèse de l'hypertension et de l'hypotension d'origine médicamenteuse ou par la mise en jeu des centres vasomoteurs.

Conclusions. — Nous avons enregistré *in situ* le tonus des grosses artères à innervation intacte, irriguées à débit constant et sous pression physiologique avec le sang artériel hépariné de l'animal lui-même. L'adrénaline contracte les grosses artères, mais il ne semble pas que cette réaction intervienne dans la genèse de l'hypertension adrénalinique générale. L'histamine et l'acétylcholine sont inefficaces. Nous n'avons pas pu agir par voie réflexe sur le tonus des grosses artères.

M. CHARLES MAURAIN fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il est l'auteur : *La Foudre*.

DÉSIGNATIONS.

MM. ARMAND DE GRAMONT, ALBERT PÉRARD, JEAN CABANNES, Membres de l'Académie, MM. EDMOND BAUER, PIERRE FLEURY sont désignés pour représenter la France à l'Assemblée générale de l'UNION INTERNATIONALE DE PHYSIQUE qui se tiendra à Amsterdam, du 8 au 18 juillet 1948.

CORRESPONDANCE.

M. R. C. EVANS, Secrétaire général de l'UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE, annonce à l'Académie la constitution de cette Union qui tiendra sa première Assemblée générale à Cambridge, Massachusetts, du 28 juillet au 3 août 1948, et exprime le vœu que la France y soit représentée.

L'Académie est informée de la création, à Lima, d'un CENTRE FRANÇAIS D'ÉTUDES ANDINES.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° RENÉ FABRE. *Essais d'hygiène et de toxicologie industrielles* (présenté par M. Lebeau).

2° R. FAURE. *Le Radar (Radio detecting and ranging)*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés de certaines classes hilbertiennes complétées*. Note (1) de M. NACHMAN ARONSAJN, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous reprenons les notations et notions introduites dans nos trois Notes précédentes (2), (désignées AI, AII et AIII).

Désignons par \mathcal{A}_k , $k \geq 0$, la classe des ensembles de mesure $(k + \varepsilon)$ dimensionnelle nulle, pour tout $\varepsilon > 0$. Pour $k < 0$, \mathcal{A}_k signifiera la classe $\mathcal{A}^0 = \{(0)\}$.

Revenons maintenant aux classes de fonctions I, I_0 , II, II_0 de AIII que nous désignerons désormais par F_1 , F_1^0 , F_2 , F_2^0 . Au lieu de compléter ces classes relativement aux classes \mathcal{A} indiquées dans AIII il nous sera plus commode de considérer les complétions un peu moins précises, notamment *rel.* \mathcal{A}_{n-2} pour F_1 et F_1^0 et *rel.* \mathcal{A}_{n-3} pour F_2 et F_2^0 . Les complétées hypernormales et saturées correspondantes seront notées \overline{F}_1 , \overline{F}_1^0 , \overline{F}_2 , \overline{F}_2^0 . Les fonctions de \overline{F}_1 et \overline{F}_1^0 sont données encore par (3') de AIII, pour tout y *exc.* \mathcal{A}_{n-2} (rappelons que $N = \mathfrak{N}$

(1) Séance du 16 février 1948.

(2) *Comptes rendus*, 226, 1947, p. 456, 537 et 617.

dans le cas I et $= \mathcal{G}$ dans I_0), tandis que les fonctions de F_2 et F_2^0 sont représentées par (3'') partout *exc.* \mathcal{A}_{n-3} ($N = \mathcal{G}_2$ pour II et $= \mathcal{G}_{II}$ pour II_0).

On déduit de ces représentations presque toutes les propriétés qui suivent, en usant de manière essentielle une extension du théorème de Vitali pour les mesures k -dimensionnelles de Hausdorff.

Avant de passer aux théorèmes, remarquons que les fonctions de nos classes sont définies par les formules (3') ou (3'') de AIII, partout dans $E + C$ *exc.* \mathcal{A}_{n-2} respectivement \mathcal{A}_{n-3} .

THÉOREME A_1 . — Pour que $f \in \overline{F}_1$, il faut et il suffit que : 1° f soit définie (et finie) dans $E + C$ *exc.* \mathcal{A}_{n-2} ; 2° pour tout $k = 1, 2, \dots, n$ et tout $x'_k \equiv (x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n)$ en dehors d'un ensemble de mesure $(n-1)$ -dimensionnelle nulle, $f(x) \equiv f(x_1, \dots, x_{k-1}, x_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ soit absolument continue comme fonction de x_k ; 3° les conditions (1) de AIII soient remplies.

THÉOREME A_1^0 . — Pour que $f \in \overline{F}_1^0$, il faut et il suffit que les conditions du théorème A_1 soient remplies avec la condition (1), 1° de AIII changée en une condition plus restrictive suivante : $f = 0$ partout sur C *exc.* \mathcal{A}_{n-2} .

THÉOREME A_2 . — Pour que $f \in \overline{F}_2$, il faut et il suffit que : 1° f soit définie dans $E + C$ *exc.* \mathcal{A}_{n-3} et $= 0$ partout sur C *exc.* \mathcal{A}_{n-3} ; 2° pour tout k et tout $x'_k \equiv (x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n)$ *exc.* \mathcal{A}_{n-2} , $f(x)$ soit absolument continue comme fonction de x_k ; 3° pour tout k et tout x'_k en dehors d'un ensemble de mesure $(n-1)$ -dimensionnelle nulle, $f'_{x'_k}(x)$ soit absolument continue sur tout segment $a_k \leq x_k \leq b_k$ contenu dans E ; 4° la condition (2), 2° de AIII soit remplie ⁽³⁾.

THÉOREME A_2^0 . — Pour que $f \in \overline{F}_2^0$, il faut et il suffit que les conditions du théorème A_2 soient remplies et, en plus, la condition $f'_{x'_k} = 0$ partout sur C *exc.* \mathcal{A}_{n-2} pour tout k , soit satisfaite.

THÉOREME B_1 . — L'isomorphie J de AIII, cas I et I_0 , transforme \overline{F}_1 (ou \overline{F}_1^0) en un sous-espace fermé de l'espace \mathcal{H} correspondant. La projection d'un $h \equiv (h_1, \dots, h_n) \in \mathcal{H}$ sur ce sous-espace est $= (\varphi'_{x_1}, \dots, \varphi'_{x_n})$, où φ est donné par (3'). Dans (3'), on peut toujours remplacer (h_1, \dots, h_n) par $(\varphi'_{x_1}, \dots, \varphi'_{x_n})$.

THÉOREME B_2 . — L'isomorphie J dans les cas II et II_0 transforme \overline{F}_2 sur l'espace \mathcal{H} correspondant tout entier et \overline{F}_2^0 sur un sous-espace fermé de \mathcal{H} . La projection d'un $h \in \mathcal{H}$ sur l'image de \overline{F}_2^0 (ou \overline{F}_2) est $\Delta\varphi$, où φ est donné par (3''). Pour une φ de \overline{F}_2 ou \overline{F}_2^0 on peut remplacer, dans (3''), h par $\Delta\varphi$; les dérivées φ'_{x_k} sont données partout *exc.* \mathcal{A}_{n-2} par la formule que l'on obtient de (3'') en y prenant formellement les dérivées.

THÉOREME C_1 . — Dans \overline{F}_1 , ou (\overline{F}_1^0) , si une suite de fonctions converge fortement vers f , on peut en extraire, pour tout $\varepsilon > 0$, une suite f_n telle que : 1° il

⁽³⁾ Les parties 3° et 4° du théorème A_2 avec la remarque que $h = \Delta\varphi$ dans (3'') pour $N = \mathcal{G}_2$, forment essentiellement la généralisation du théorème de Lichtenstein trouvée récemment par K. O. Friedrichs (*Duke Math. J.*, 14, 1947, p. 67).

existe une suite au plus dénombrable des sphères $U(p_k, \rho_k)$ avec $\Sigma \rho_k^{n-2+\varepsilon} < \varepsilon$ en dehors desquelles les $f_n(x)$ convergent uniformément vers $f(x)$; 2° il existe un ensemble de mesure n -dimensionnelle $< \varepsilon$ en dehors duquel les dérivées partielles $\partial f_n / \partial x_m$ convergent uniformément vers $\partial f / \partial x_m$ pour tout m .

THÉORÈME C₂. — Dans $\overline{F_2}$ (ou $\overline{F_2^0}$), si une suite de fonctions converge fortement vers f , on peut en extraire, pour tout $\varepsilon > 0$, une suite f_n telle que : 1° il existe une suite des $U(p_k, \rho_k)$ avec $\Sigma \rho_k^{n-3+\varepsilon} < \varepsilon$, en dehors desquels les f_n convergent uniformément vers f ; 2° il existe des $U(p'_k, \rho'_k)$ avec $\Sigma (\rho'_k)^{n-2+\varepsilon} < \varepsilon$ en dehors desquels les $\partial f_n / \partial x_m$ convergent uniformément vers $\partial f / \partial x_m$; 3° il existe un ensemble de mesure n -dimensionnelle $< \varepsilon$ en dehors duquel les $\partial^2 f_n / \partial x_i \partial x_m$ convergent uniformément vers $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_m$.

Ajoutons encore quelques remarques. Il est clair que $\overline{F_1^0} \subset \overline{F_1}$ et $\overline{F_2^0} \subset \overline{F_2}$. On prouve que le complément orthogonal \mathcal{H}_1 de $\overline{F_1^0}$ dans $\overline{F_1}$ est formé par des fonctions harmoniques satisfaisant à (1) de AIII et que le complément orthogonal \mathcal{H}_2 de $\overline{F_2^0}$ dans $\overline{F_2}$ est formé par des fonctions h harmoniques d'ordre 2, satisfaisant à (2), 2° de AIII et à la condition $h = 0$ sur C exc. \mathcal{A}_{n-3} (*). Les classes \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont des espaces de Hilbert et admettent des n. r., soient $H_1(x, y)$ et $H_2(x, y)$.

La signification des n.p.-r. (ou n.r.) comme projecteurs pour les espaces de Hilbert nous conduit aux relations suivantes : $\mathcal{H}(x, y)$ correspond à l'opérateur identique dans $\overline{F_1}$, $\mathcal{G}(x, y)$ — au projecteur de $\overline{F_1}$ sur $\overline{F_1^0}$, $H_1(x, y)$ — au projecteur de $\overline{F_1}$ sur $\mathcal{H}_1 = \overline{F_1} \ominus \overline{F_1^0}$, donc

$$\mathcal{H}(x, y) - \mathcal{G}(x, y) = H_1(x, y).$$

De même, on trouve $\mathcal{G}_2(x, y) - \mathcal{G}_n(x, y) = H_2(x, y)$.

Ces relations remontent à Zaremba. La première a été récemment généralisée par S. Bergman et M. Schiffer aux équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre du type elliptique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le rôle de l'état 5S du carbone dans les états triplets de la molécule CO.* Note (*) de M. JEAN G. VALATIN.

L'énergie d'excitation de l'état 5S de la configuration quadrivalente sp^3 de l'atome carbone échappa longtemps à l'observation directe par les spectres atomiques, et ce n'est que tout récemment que Shenstone a réussi (2) à

(*) Ces propriétés sont dues essentiellement à Zaremba. Plus récemment elles ont été utilisées par N. Aronszajn et A. Weinstein (*Comptes rendus*, 204, 1937, p. 96; *Am. J. of Math.*, 64, 1942, p. 623; H. WEYL, *Duke Math. J.*, 7, 1940, p. 411; S. BERGMAN et M. SCHIFFER, *Duke Math. J.*, 14, 1947, p. 609).

(1) Séance du 16 février 1948.

(2) *Physical Review*, 72, 1947, p. 411.

observer cette valeur donnant $33735,2 \text{ cm}^{-1}$. Selon le schéma de dissociation de la molécule CO, donné par Schmid et Gerö ⁽³⁾, l'état ^5S du carbone joue un rôle important dans l'interprétation des différents effets de prédissociation et de convergence observés dans le spectre de CO, la limite de prédissociation à $89620 \pm 47 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental $\text{X}^1\Sigma^+$, $v=0$, $J=0$ de CO correspondant à la combinaison des termes atomiques $\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}_0)$. La valeur $\sim 33800 \text{ cm}^{-1}$ déduite par cette coordination du spectre de CO pour l'énergie d'excitation de l'état ^5S du carbone constituait donc jusqu'ici la plus précise des valeurs proposées ⁽⁴⁾. Cette circonstance fournit un nouvel argument en faveur du schéma de dissociation de CO de Schmid et Gerö.

En possédant la valeur précise de l'énergie d'excitation de l'état ^5S du carbone, il est intéressant aussi d'examiner la coïncidence des énergies des combinaisons de termes atomiques $\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P})$ et $\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{S})$, dont l'importance a été soulignée par Schmid et Gerö. Le tableau suivant donne les énergies en question ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ainsi que les valeurs correspondantes des moyennes pondérées, en cm^{-1} , comptées à partir de la combinaison des termes fondamentaux $\text{C}(^3\text{P}_0) + \text{O}(^3\text{P}_2)$.

$\text{C}(^3\text{P}_0) + \text{O}(^1\text{S}) \dots \dots \dots$	33792,8	$\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}_2) \dots \dots \dots$	33735,2
$\text{C}(^3\text{P}_1) + \text{O}(^1\text{S}) \dots \dots \dots$	33809,2	$\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}_1) \dots \dots \dots$	33893,3
$\text{C}(^3\text{P}_2) + \text{O}(^1\text{S}) \dots \dots \dots$	33836,3	$\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}_0) \dots \dots \dots$	33962,0
$\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{S}) \dots \dots \dots$	33822,4	$\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}) \dots \dots \dots$	33813,1

La coïncidence des énergies des deux combinaisons de termes atomiques est donc presque exacte.

La résonance de Heisenberg ⁽⁶⁾ qui peut se produire si des différences d'énergie de deux atomes sont égales accidentellement, est bien connue dans le cas des molécules homonucléaires, où cette résonance est liée aussi aux propriétés de symétrie correspondantes des fonctions d'onde. En CO nous avons le cas intéressant, où il y a la possibilité d'observer cette résonance dans une molécule constituée par des atomes différents.

Entre l'état fondamental $\text{X}^1\Sigma^+$ de CO et l'état excité $\text{A}^1\Pi$, on connaît quatre états triplets : les états $a^3\Pi$, $e^3\Sigma^-$, $a'^3\Sigma^+$ et $d^3\Pi$. Les niveaux d'énergie de l'état $a'^3\Sigma^+$ peuvent être suivis presque jusqu'à la limite de convergence ⁽⁷⁾

⁽³⁾ *Zeitschrift für phys. Chemie*, B, 36, 1937, p. 105; *Physikalische Zeitschrift*, 39, 1938, p. 460.

⁽⁴⁾ Voir L. H. LONG et R. G. W. NORRISH, *Nature*, London, 157, 1946, p. 486; 158, 1946, p. 237; J. G. VALATIN, *Nature*, 158, 1946, p. 237; B. EDLÉN, *Nature*, 159, 1947, p. 129; S. GOUDSMIT, *Nature*, 159, 1947, p. 742.

⁽⁵⁾ R. F. BACHER et S. GOUDSMIT, *Atomic Energy States*, New York, 1932.

⁽⁶⁾ *Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie*, Leipzig, 1930, p. 88.

⁽⁷⁾ R. SCHMID et L. GERÖ, *Zeitschrift für Physik*, 106, 1937, p. 205.

correspondant à la limite de prédissoiation à $89620 \pm 47 \text{ cm}^{-1}$, mais on peut conclure des résultats spectroscopiques que les trois autres termes tendent eux aussi au voisinage de cette limite ⁽⁸⁾. Selon le schéma de dissociation de Schmid et Gerö, la combinaison $\text{C}(^5\text{S}) + \text{O}(^3\text{P})$ peut donner le terme moléculaire $a'^3\Sigma^+$ et la combinaison $\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{S})$ un terme correspondant à la symétrie de $e^3\Sigma^-$. Par contre, par suite de la résonance de Heisenberg, on ne pourrait coordonner aux deux termes $^3\Pi$ une combinaison de termes atomiques bien définie, car au voisinage de la limite de convergence les fonctions d'onde correspondantes se mélangent. Mais l'état ^5S du carbone quadrivalent joue un rôle important de cette façon dans la structure des états $^3\Pi$.

Selon l'observation de Henri ⁽⁹⁾, dans le spectre des cétones et des aldéhydes on observe toujours la même fréquence de vibration de l'état fondamental, qui est presque égal au quantum de vibration de l'état $a^3\Pi$ de CO. On observe aussi une autre fréquence commune dans les états excités correspondant à la fréquence de vibration de l'état $a'^3\Sigma^+$ de CO. Que l'accord précis des fréquences de vibration soit ou non considéré dans une certaine mesure comme accidentel, ce qui est discuté, le schéma de dissociation de CO de Schmid et Gerö fournit aussi des arguments faisant supposer que ce sont ces états triplets de CO qui jouent un rôle dans les cétones et les aldéhydes. Cela veut dire au moins que, par exemple, les niveaux des états fondamentaux de ces molécules convergent vers une limite, qui correspond à l'état $a^3\Pi$ de CO, et que les fonctions de potentiel de ces états ont une telle valeur asymptotique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les attractions à grande distance des macromolécules dans les liquides.* Note de M. JACQUES WINTER.

On a tout lieu de croire qu'il existe des attractions à grande distance (de l'ordre de plusieurs milliers d'angström) entre les macromolécules de la biologie. Ces attractions ont été démontrées par M. Rothen à travers des films; mais il est naturel d'admettre qu'elles existent en milieu liquide. On peut voir, grâce au microscope électronique, des bactériophages nettement orientés vers une bactérie ⁽¹⁾. Il existe donc bien des attractions en milieu liquide; celles-ci présentent des caractères de sélectivité (des macromolécules d'un type n'attirent que des macromolécules d'un type déterminé) et de non-agrégativité (des macromolécules de même type ne s'attirent pas). Il ne peut s'agir, à des distances pareilles, ni de forces de van der Waals, ni de forces de valences.

⁽⁸⁾ L. GERÖ et R. SCHMID, *Zeitschrift für Physik*, 112, 1939, p. 676.

⁽⁹⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 849 ; 203, 1936, p. 67.

⁽¹⁾ Photographies de M. Ruska.

Essayons d'expliquer ces phénomènes à l'aide des propriétés de structure des liquides (essaims de molécules) dont nous avons parlé récemment ⁽²⁾.

Les macromolécules biologiques ont des dimensions de l'ordre d'une ou quelques centaines d'angströms, comparables à celles que nous attribuons aux essaims de molécules. Elles constituent donc des structures fixes, disséminées dans un réseau de structures variables et fluctuantes de dimensions équivalentes.

Nous pouvons admettre que les structures fixes influencent directement les structures des essaims voisins, par l'intermédiaire de champs électrostatiques. Cette influence pourra, alors, être figurée par un potentiel reproduisant les périodicités de la macromolécule. Les essaims dont les énergies d'interaction avec ce potentiel (interaction des électrons de liaisons de structure de l'essaim, représentés par leurs fonctions d'onde, avec ce potentiel électrostatique) sont attractives et les plus fortes, sont favorisés. Par rapport à l'ensemble des essaims possibles, leur probabilité sera multipliée par le facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$ (E énergie d'interaction, k constante de Boltzmann, T température absolue). Les essaims voisins de la macromolécule présenteront donc des structures sélectionnées, qui elles-mêmes sélectionneront d'autres structures, dans la couche d'essaims suivante, et ainsi de suite. Ainsi, à travers quelques couches d'essaims, on aura des restes de prédominances, extrêmement faibles, de structures favorisées, la rareté dans le temps compensant la portée dans l'espace de l'interaction. Si deux macromolécules agissent sur un même essaim et si leurs champs ont les mêmes périodicités, elles favoriseront les mêmes structures. Les énergies d'interaction s'ajouteront, mais on aura un facteur de Boltzmann $e^{-2E/kT}$, ce qui montre que l'attraction moyenne dans le temps sera beaucoup plus forte que la somme des attractions des macromolécules prises séparément. La zone liquide, qui est importante, étant située entre les macromolécules, il y aura un effet d'attraction moyenne entre ces macromolécules.

Cet effet d'interaction sera réalisé à la jonction des deux zones d'influence des macromolécules dans le liquide, et tendra à souder les files d'essaims, influencées par les macromolécules, réalisant ainsi des chaînes les reliant et les attirant. Les chaînes ne se refermeront que si elles correspondent à des structures en résonance dans les essaims; autrement dit, un essaim doit pouvoir présenter une structure de liaisons qui puisse s'adapter aux deux chaînes. L'attraction des macromolécules sera proportionnelle aux nombres de chaînes d'essaims de longueurs les plus courtes possibles, qui pourront ainsi s'établir.

L'interprétation de la sélectivité résulte de ce qui précède: si les périodicités des champs des macromolécules ne sont pas telles qu'elles agissent sur les mêmes structures électroniques des essaims, il n'y aura pas d'interaction. Pour interpréter la non-agrégativité, il faut admettre que les champs des

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 859-861 et 1286-1287.

macromolécules présentent une dissymétrie suivant la direction géométrique macromolécule-essaim (par exemple, prédominance de la partie la plus rapprochée, ou l'inverse) qui fera que deux macromolécules identiques ne sélectionneront pas les mêmes structures d'essaims, dans la zone intermédiaire. Les macromolécules qui s'attirent, présenteront donc les mêmes caractères de périodicité, mais un caractère de dissymétrie géométrique opposé. Ainsi, l'hypothèse des essaims de molécules, correspondant à des structures électroniques influençables par les structures fixes avoisinantes, permet d'expliquer qualitativement les attractions des macromolécules biologiques.

Schématisons grossièrement notre interprétation : 2 macromolécules M et M' sont reliées par α chaînes de n essaims. Soient A le potentiel d'interaction des macromolécules avec les essaims voisins, E l'énergie d'interaction de deux essaims voisins (A, E négatifs), p le poids statistique moyen des structures sélectionnées. L'énergie potentielle moyenne du système vaudra

$$\alpha[2A + (n-1)E] \frac{1}{p^n} e^{-\frac{[2A + (n-1)E]}{kT}}.$$

Il y a donc un potentiel donnant une force d'attraction (kT est de l'ordre de 0,025 électron-volt). Si les valeurs relatives de p , E, A, α donnent une attraction non négligeable pour $n \sim 20$, le phénomène de l'attraction des macromolécules biologiques sera expliqué. Mais il faudrait justifier un tel choix par des considérations fondées sur l'expérience. Quoiqu'il en soit, le phénomène est interprété qualitativement grâce à l'hypothèse de l'existence d'une interaction des structures des essaims, entre elles, et avec les macromolécules. L'explication par émission et réabsorption de quanta de lumière rend difficilement compte de l'existence d'une force d'attraction et du caractère de non-agrégativité.

ÉLECTRONIQUE. — *Sélecteur d'impulsions*. Note ⁽¹⁾ de M. JACQUES THIRION, présentée par M. Frédéric Joliot.

Selon la nature et l'énergie des particules parcourant une chambre d'ionisation, des impulsions différentes sont recueillies par l'électrode reliée à la grille de la première lampe d'un amplificateur proportionnel; il est utile de pouvoir compter, après amplification, des impulsions comprises dans une bande d'amplitude ΔE , entre les valeurs E et $E + \Delta E$ (par exemple 84 et 88 V). La figure 1 représente les types possibles d'impulsions amplifiées, et il s'agit de compter les impulsions du type I à l'exclusion des types II et III. Les circuits électroniques qui ont été réalisés diffèrent de ceux déjà publiés ⁽²⁾ et permettent

⁽¹⁾ Séance du 9 février 1948.

⁽²⁾ T. KAHAN et A. KWARTIROFF, *J. Phys. Rad.*, 1946, p. 357; H. F. FREUNDLICH, E. P. HINCKS et W. J. OZEROFF, *Rev. Sc. Inst.*, 1947, p. 90.

d'enregistrer les impulsions quelles que soient leurs formes. Le principe en est le suivant : 1° Toute impulsion d'entrée supérieure à E déclenche le multi-

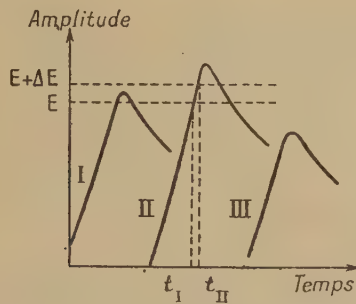


Fig. 1.

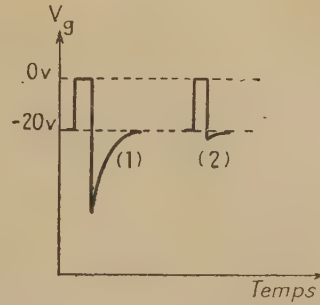


Fig. 2.

(1) sans diode; (2) avec une diode.

vibrateur I; 2° si cette impulsion est supérieure à $E + \Delta E$, elle déclenche le

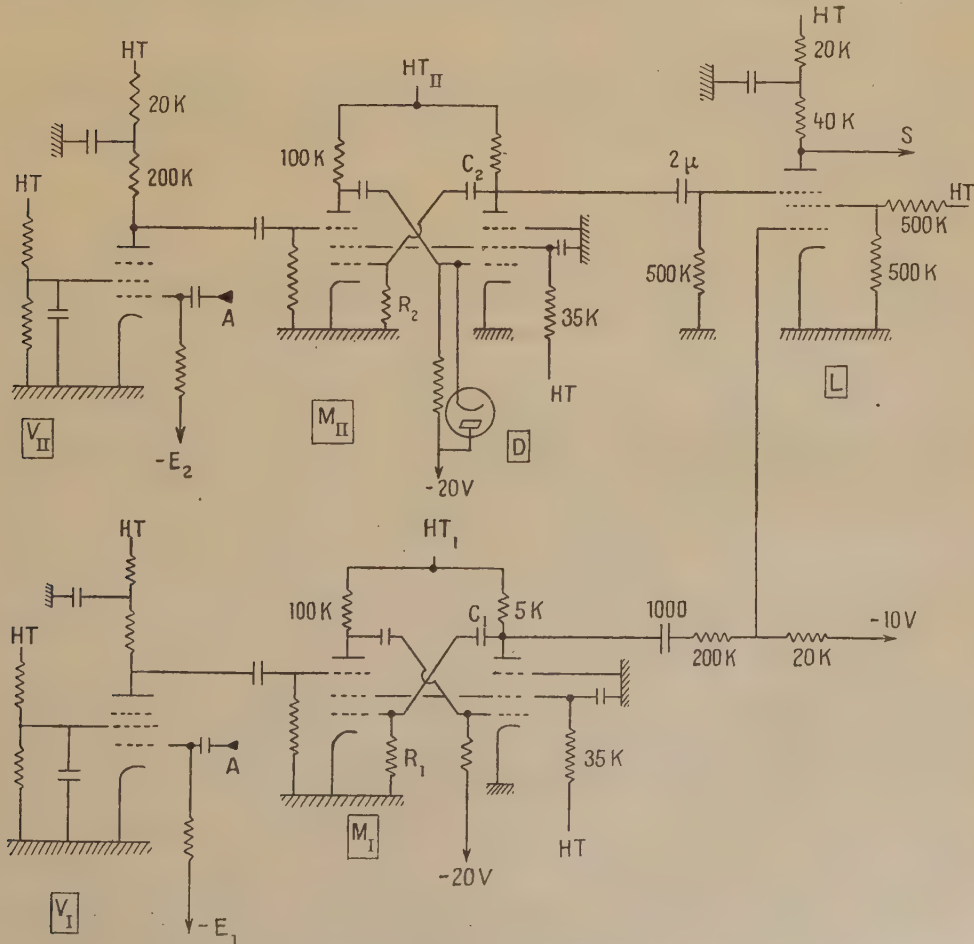


Fig. 3. — Sélecteur d'impulsions.

A, signal d'entrée; S, sortie; V_I V_{II} 6SJ7; $R_1 C_1 \leq R_2 C_2$; L 6SJ7; $R_2 C_2$ est choisi de l'ordre de la demi-durée d'une impulsion; M_I M_{II} R 219.

multivibrateur II; 3° les signaux ainsi obtenus sont envoyés dans un circuit qui ne transmet un signal que si l'impulsion d'entrée ne déclenche pas le multivibrateur II.

Dans ce dernier circuit, l'impulsion positive appliquée à la grille de la lampe se produit à l'instant $t_1 + \Delta t_1$ (t_1 et t_{II} sont indiqués sur la figure 1); l'impulsion négative appliquée au suppressor de la lampe dure un temps Δt_2 à partir de t_1 . Les constantes de temps Δt_1 et Δt_2 des multivibrateurs I et II sont choisies de telle façon que la condition du paragraphe 3 soit satisfaite : $\Delta t_1 \leq \Delta t_2$; Δt_2 est de l'ordre de la moitié de la durée d'une impulsion.

Précision. — La valeur minimum de ΔE est de 2 V environ.

Remarque. — Une diode (³) est insérée dans le circuit du multivibrateur II; son rôle est expliqué par la figure 2 : La tension sur la grille de la lampe d'entrée du multivibrateur ne peut ainsi être très négative et la constante de temps de retour au potentiel normal de — 20 V de ce circuit-grille est petite; de ce fait, le multivibrateur peut être redéclenché très peu de temps après un premier signal.

OPTIQUE. — *Sur l'inexistence dans la réflexion d'un élargissement spectral par effet Doppler d'agitation thermique.* Note de M. **ROBERT LENNUIER**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Divers auteurs ont cherché si la réflexion introduit un élargissement spectral du rayonnement réfléchi, par suite de l'effet Doppler-Fizeau dû à l'agitation thermique des molécules, atomes, ou électrons libres de la surface réfléchissante (¹). Aux températures usuelles, un tel élargissement serait d'une grandeur incompatible avec la cohérence de phase qu'implique, pour la formation du faisceau réfléchi, l'interférence des ondes élémentaires provenant des centres matériels diffusants. F. Wolfers (²) a montré qu'il suffirait, pour annuler tout élargissement Doppler par réflexion et réfraction, de supposer que la vitesse des centres diffusants est exclusivement orientée dans le plan tangent à la surface réfléchissante; mais une telle hypothèse paraît assez gratuite et n'est certainement pas acceptable lorsque l'un des milieux séparés par le dioptré est un gaz. En réalité l'inexistence de l'effet Doppler d'agitation thermique en réflexion est liée au fait que, sauf dans le cas d'un milieu parfaitement ordonné tel qu'un cristal, seuls participent à la formation de l'onde régulièrement réfléchie les centres matériels localisés le long du dioptré dans une couche d'épaisseur ϵ petite devant la longueur d'onde λ , bien que

(³) PUCKLE, *Time bases*, p. 53.

(¹) ROCARD et ROTHCHILD, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 313; J. ROIG, *Revue d'optique*, **17**, 1398, p. 424; J. ROIG et J. GOBERT, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 620.

(²) *J. de Phys.*, 8° série, **8**, 1947, p. 14; *Comptes rendus* **222**, 1946, p. 546.

énéralement grande devant les rayons d'action moléculaire (pour un milieu transparent, $\varepsilon \sim \lambda/10$); la répartition parfaitement (gaz) ou partiellement (liquides et solides amorphes) désordonnée qui règne dans le milieu matériel empêche toute interférence effective des ondes élémentaires diffusées par des centres situés hors d'une telle couche.

II. Soit une source qui, au repos, émettrait une onde sinusoïdale $a \cos(2\pi\nu t + \varphi)$, et qui se trouve animée d'une vitesse radiale v par rapport à un observateur; celui-ci reçoit une onde encore représentable par la fonction précédente en posant

$$\varphi = \varphi_0 + 2\pi\nu \frac{v}{c} t \quad (c, \text{ vitesse de la lumière}).$$

Il est équivalent de parler du déplacement de fréquence par effet Döppler $\Delta\nu = v(v/c)$ ou d'une variation de phase au cours de la réception

$$\Delta\varphi = 2\pi\Delta\nu t = 2\pi \frac{v t}{\lambda} = 2\pi \frac{\Delta x}{\lambda},$$

Δx étant le déplacement radial de la source pendant le temps t .

Considérons alors un atome (ou tout autre centre) de la *couche réfléchissante*; il ne contribue au rayonnement réfléchi que pendant son séjour dans cette couche d'épaisseur ε ; la variation de phase qu'il introduit dans le rayonnement réfléchi est donc au maximum

$$\Delta\varphi_{\text{Max}} = 2\pi \frac{\varepsilon}{\lambda} \times 2,$$

le facteur 2 s'introduisant parce qu'il y a absorption puis émission. Ce résultat est valable aussi bien pour un atome exécutant des oscillations autour d'une position moyenne (solide) que pour une molécule effectuant des translations libres (fluide).

Or l'élargissement spectral qui résulte des variations de phase $\Delta\varphi$ est au plus de l'ordre de grandeur de la *largeur spectrale naturelle* Γ du rayonnement incident. Soit en effet $\tau = 1/4\pi\Gamma$ la *durée moyenne* de passage du train d'ondes élémentaire. L'élargissement par réflexion $\Delta\nu$ sera tel que

$$2\pi\Delta\nu\tau \lesssim \Delta\varphi \lesssim 4\pi \frac{\varepsilon}{\lambda}.$$

D'où

$$\Delta\nu < \frac{2\varepsilon}{\lambda\tau} = 8\pi\Gamma \frac{\varepsilon}{\lambda} \sim 2,5\Gamma.$$

L'élargissement spectral dû, par réflexion, à l'agitation thermique des centres diffusants est seulement de l'ordre de grandeur de la largeur naturelle des trains d'ondes élémentaires constituant le rayonnement incident. On sait que, pour des émissions atomiques fines, Γ est de l'ordre de 10^{-6} Å et est pratiquement toujours masqué par l'élargissement Döppler dans la source elle-même. A la limite, pour un train d'ondes idéal strictement monochromatique, l'élargissement par réflexion serait nul.

Remarques sur la Note de M. ROBERT LENNUIER relative à l'impossibilité, dans la réflexion de la lumière, d'un élargissement spectral par effet Doppler d'agitation thermique, par M. JEAN CABANNES.

1. Comme le rappelle M. Lennuier, plusieurs auteurs ont cherché si la lumière réfléchiée par un miroir conserve la même structure que la lumière incidente. Ils ont pensé que l'agitation thermique du réflecteur pouvait produire un élargissement spectral de la radiation incidente supposée monochromatique. Leurs expériences ont été négatives. Pour clore un débat qui dure depuis longtemps, nous montrerons que ce résultat était à prévoir.

2. Les équations de Maxwell relient, en chaque point et à chaque instant, les variations du champ électrique E et celles du champ magnétique H dans un diélectrique dont la constante diélectrique ε peut varier dans l'espace et dans le temps

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\varepsilon E)}{\partial t} = \text{rot } H, \quad \text{div } H = 0; \quad \frac{\partial H}{\partial t} = -\text{rot } E, \quad \text{div}(\varepsilon E) = 0.$$

L'équation de propagation du champ électrique s'en déduit

$$(1) \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2(\varepsilon E)}{\partial t^2} = \Delta E - \text{grad div } E,$$

et l'hétérogénéité du milieu se traduit par le fait que $\text{div } E$ est différent de zéro.

Cette hétérogénéité provient des fluctuations de la densité qui font varier la constante diélectrique locale. Soit E_0 le champ qu'on observerait si le milieu restait homogène à l'échelle des longueurs d'onde lumineuses, c'est-à-dire si les molécules y étaient régulièrement réparties. Les fluctuations de la constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_0 + x$ autour de la valeur moyenne ε_0 entraînent des variations du champ qui devient $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{e}$.

Si nous portons ces valeurs de E et de ε dans l'équation (1), nous obtenons au second ordre près le système d'équations (2), (3)

$$(2) \quad \frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 E_0}{\partial t^2} - \Delta E_0 = 0,$$

$$(3) \quad \frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 e}{\partial t^2} - \Delta e = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2(x E_0)}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0} \text{grad}(E_0 \text{ div } x).$$

La réflexion et la réfraction régulières concernent le champ E_0 donné par l'équation (2) où n'intervient qu'une fréquence, celle de l'onde lumineuse incidente. D'autre part L. Brillouin ⁽¹⁾ a calculé le champ e , qu'il appelle champ d'opalescence, à partir de l'équation (3) : ce champ produit une diffusion de la lumière suivant les formules classiques. Il résulte de cette analyse que l'onde incidente est régulièrement réfléchiée et réfractée sans

(1) *Annales de Physique*, 17, 1922, p. 88.

modification de fréquence et que *c'est uniquement dans la lumière diffusée que vont se manifester les mouvements moléculaires*. Ces conclusions s'appliquent de même *aux conducteurs* où, quelles que soient les fluctuations, l'équation de propagation du champ E_0

$$(4) \quad \frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 E_0}{\partial t^2} + 4\pi\sigma_0 \frac{\partial E_0}{\partial t} - \Delta E_0 = 0$$

(σ_0 désignant la conductivité moyenne) ne fait apparaître, comme l'équation (2), que la fréquence de l'onde incidente.

3. Les expériences par lesquelles nous avons tenu à contrôler nous-même ces conséquences de la théorie de Maxwell sont restées jusqu'ici inédites. Nous avons éclairé un fil de platine par l'une des radiations λ 5461 ou λ 4358 du mercure et nous avons placé un étalon de Perot et Fabry sur le faisceau réfléchi par le fil. L'image du fil était projetée sur l'étalon et l'observation, faite à la lunette ou par photographie suivant la radiation utilisée. La lampe donnait des anneaux à travers un étalon de 8^{cm} d'épaisseur.

Nous avons chauffé électriquement le fil de platine jusqu'à 100° K. sans observer de changement dans le système d'anneaux. Puis nous avons refait l'expérience à froid sur la surface polie d'un fragment de glucinium dont les atomes, plus légers, prennent des vitesses plus grandes par agitation thermique : les anneaux obtenus par réflexion sur le glucinium sont aussi visibles que par réflexion sur le platine.

Or, au cours des oscillations atomiques dans le cristal, la valeur moyenne de la vitesse des noyaux est

$$\bar{v} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{6RT}{A}} = 1,41 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{A}}$$

(R, constante des gaz; A, masse atomique; T, température absolue). D'où l'élargissement spectral qu'aurait dû produire l'agitation thermique

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{2\bar{v}}{c} = 9,5 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{A}},$$

avec disparition des anneaux ($dp = 0,5$) pour

$p = 420000$	platine	$A = 194$	$T = 300^\circ \text{K.}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$
230000	»	»	1000° K.	»
190000	glucinium	$A = 9,1$	300° K.	»

Si l'agitation thermique avait joué, la lumière réfléchie par le platine à chaud ou le glucinium à froid n'aurait pas formé d'anneaux avec l'étalon de 8^{cm} ($p = 290000$).

Dans une autre série d'expériences nous avons observé le même résultat par réflexion à la surface de l'eau : la radiation incidente n'est pas modifiée.

Conclusion. — Une étude plus approfondie de ce phénomène permettra de voir dans quelles conditions une mesure n'est pas influencée par la précédente, en photométrie hétérochrome. Il y a lieu de tenir compte de ce phénomène en photométrie de précision.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur une grande étoile cosmique produite au niveau de la mer.* Note de MM. PIERRE CÜER, MAX MORAND et HASSAN MOUCHARAFIEH, présentée par M. Jean Cabannes.

Parmi les événements nucléaires provoqués par les rayons cosmiques au niveau de la mer, nous avons obtenu une grande étoile.

1. Observée dans une plaque Ilford $C_2 + B$ exposée un an horizontalement, cette étoile est, à l'échelle $\sim 1/2$, du type de celle obtenue par Leprince-Ringuet et collaborateurs ⁽¹⁾ à 4400". Elle comporte 18 branches visibles dues à 4 α , 2 tritons, 8 protons bien identifiés par leur granulation, probablement un proton et un triton, et deux particules (assez courtes) de $z > 2$. Les émulsions $C_2 + B$ permettent de reconnaître les particules de $z = 1$ ou 2; leur pouvoir de discrimination permet d'estimer les masses de $z = 1$, non celles de $z = 2$; sauf dans un cas particulier, il est pratiquement impossible de déterminer les charges et les masses de $z > 2$. Il est donc difficile d'établir si un noyau déterminé a subi une désintégration totale. La détermination de l'énergie des particules visibles se présente favorablement, car beaucoup de traces (dont 2 α et celles de $z > 2$) se terminent dans l'émulsion, ou ont un parcours suffisant (dans le cas des protons ou tritons) pour permettre l'estimation du parcours résiduel. L'énergie cinétique moyenne des protons est ~ 7 MeV, celle des α de ~ 15 MeV. La plus longue trace ($\sim 2000 \mu$) pénètre dans le verre; son interprétation a été difficile, car les dénombrements de grains, effectués par des observateurs différents, permettent de supposer des parcours de sens inverses. (Nous essayons toutefois d'améliorer la méthode en mesurant la surface des grains révélés.) La densité des grains indique qu'ils agissent d'un triton, dont l'énergie maximum est ~ 50 MeV. Bien que cette énergie soit nettement supérieure à celle des autres particules, l'interprétation la plus plausible est que la particule soit de l'étoile. Il semble peu probable que des protons d'énergie > 50 MeV (invisibles dans cette émulsion) aient été émis. Les particules de $z \leq 2$ fournissent ainsi 20 charges. Pour interpréter les particules de $z > 2$, nous remarquons que leurs traces ne se terminent pas par un α ($Li \rightarrow Be + 2\alpha$), déjà observé sur nos plaques. Lors de la formation de noyau $z = 3$, il y a une assez grande probabilité d'apparition de Li ; nous admettons donc que les deux fragments observés ont ensemble une charge ≤ 8 et obtiennent ainsi au moins 26 charges

(1) Leprince-Ringuet, Hamez, Hamez, Janssen et Stenlund, Comptes rendus, 227, 1947, p. 1110.

pour le bilan total. Le raisonnement habituel indique une quasi-désintégration de Br; il manquerait alors 7 charges, comme dans le cas déjà cité. Ce fait s'explique mieux par la capture immédiate d'électrons par les fragments lourds (dont les vitesses sont inférieures à celles des électrons retardateurs), que par l'émission éventuelle de mésons positifs, qui seraient invisibles pour une énergie > 10 MeV. Cette étoile pourrait aussi correspondre à une désintégration partielle de Ag; il faudrait alors admettre que les fragments de $z > 2$ ont de très faibles vitesses, mais des masses et des charges importantes (ces dernières en partie cachées par les électrons périphériques). Si, comme nous serons amenés à le supposer, cette étoile est due à un nucléon rapide, sa probabilité de création dans Ag serait légèrement supérieure à celle dans Br. En supposant 1,3 fois plus de neutrons que de protons (proportion dans Br et A), émis avec une énergie moyenne ~ 7 MeV, l'énergie d'excitation totale E, compte tenu des énergies de liaison, est au moins égale à 420 MeV. Si les neutrons sont émis isotropiquement, l'impulsion résultante I est comprise entre 67 et $80 \cdot 10^{-15}$ C. G. S.; s'ils ont même répartition que les protons, I est comprise entre 75 et $82 \cdot 10^{-15}$ C. G. S. La majeure partie de I provenant des α et du grand triton, une répartition assez anisotrope des neutrons changerait peu sa grandeur et sa direction, qui est légèrement inclinée sur le plan horizontal. Les valeurs respectives de E et de I sont compatibles avec l'arrivée d'une particule de masse 1 à 3 (valeur comprise entre 2 et 2,8 s'il n'y a pas émission invisible de neutron très énergétique ou de méson).

II. Nous avons cherché une explication plausible de la production de cette grande étoile, en tenant compte des phénomènes nucléaires que nous avons observés dans les mêmes conditions. Par étoile, la proportion du nombre des α au nombre des protons diminue graduellement de ~ 2 à $\sim 1/3$, quand l'énergie totale augmente. De plus, cette même proportion est nettement < 1 pour l'étoile produite par un méson au repos⁽²⁾. Nous savons, d'autre part, que, dans le cas de la traversée d'un noyau par un nucléon rapide, sans création de méson réel, l'énergie maximum cédée au noyau est ~ 200 MeV pour Ag⁽³⁾; elle serait donc inférieure pour Br. Pour rendre compte de ces faits, nous supposons que les étoiles à branches multiples sont provoquées par des particules rapides (nucléons et, peut-être, noyaux de masses 2 ou 3), en accord avec les déterminations actuelles des bilans d'énergie et de quantité de mouvement. On peut expliquer la cession à un noyau d'Ag d'une énergie > 200 MeV, soit pour une particule de masse 2 ou 3, par un nucléon rapide, avec création de mésons réels, absorbés dans le noyau. Dans le premier cas, nous nous référons au calcul du pouvoir d'arrêt dans la matière nucléaire; il se pourrait même en effet, que les 2 ou 3 charges mésoniques agissent simul-

⁽²⁾ CÜER et MORAND, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1146.

⁽³⁾ CÜER et MORAND, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 659.

tanément, libérant, au maximum, une énergie de 800 ou 1800 MeV, ce qui correspond aux énergies des plus grandes étoiles observées jusqu'ici. Mais la proportion des grandes étoiles semble peu compatible, d'une part, avec le nombre possible de particules de très grande énergie et de masses > 1 , et, d'autre part, avec la probabilité de ce processus. Nous supposons donc qu'il s'agit de nucléons rapides (plus vraisemblablement de neutrons, en raison de leur plus long parcours dans l'atmosphère et de leur plus grande fréquence), dont l'énergie serait assez grande pour produire un ou plusieurs mésons réels, de faible énergie, restant dans le noyau, puisque leur parcours est inférieur au rayon nucléaire de Br ou Ag. Il est à noter que, dans le cas de noyaux légers (par exemple O et N), ces mésons ont une plus grande probabilité de sortir; de même, les mésons de grande énergie produits par un nucléon d'énergie suffisante peuvent sortir d'un noyau lourd (étoiles avec méson sortant accompagné de quelques particules de faible énergie ⁽⁴⁾). Ce schéma permet de comprendre la parenté existant entre les différents types d'étoiles dues aux rayons cosmiques ou aux particules accélérées artificiellement au moyen de cyclotron à fréquence modulée, depuis les énergies les plus faibles jusqu'aux énergies les plus grandes actuellement connues.

RADIOACTIVITÉ. — *Contribution à l'étude du rayonnement α de l'actinium.*

Note ⁽¹⁾ de M. LÉOPOLD VIGNERON, présentée par M. Frédéric Joliot.

Utilisant une plaque Ilford C₂ pour recherche nucléaire, nous avons opéré ainsi : au temps $t = -8$ min. nous disposons d'une solution aqueuse d'un sel de Ac purifié chimiquement de ses descendants; à $t = 0$, immersion de la plaque dans cette solution; à $t = 1$ min. immersion de la plaque dans de l'alcool à 90°, ce qui la déshydrate presque instantanément; à $t = 3$ min. la plaque est sortie de l'alcool et essuyée; à $t = 37$ min. immersion dans le révélateur; à $t = 42$ min. arrêt de la révélation par un bain acide; ensuite, fixage, rinçage, séchage, observation microscopique.

L'actinium reforme ses dérivés suivant les embranchements α et β ⁽²⁾, mais l'expérience étant de faible durée, ces dérivés gênent peu : pour 800 traces des α de Ac on calcule qu'il doit se produire 40 traces des α de RdAc et moins de 1 trace des α des autres dérivés.

La gélatine est gonflée d'eau entre 0 et 1 min., puis entre 32 et 37 min., pendant une durée non négligeable devant celle de l'expérience; son pouvoir d'arrêt devenant plus faible, les α émis alors ont leur parcours allongé d'une

⁽⁴⁾ LATTÈS, MUIHEAD, OCCHIALINI et POWELL, *Nature*, 159, 1947, p. 694.

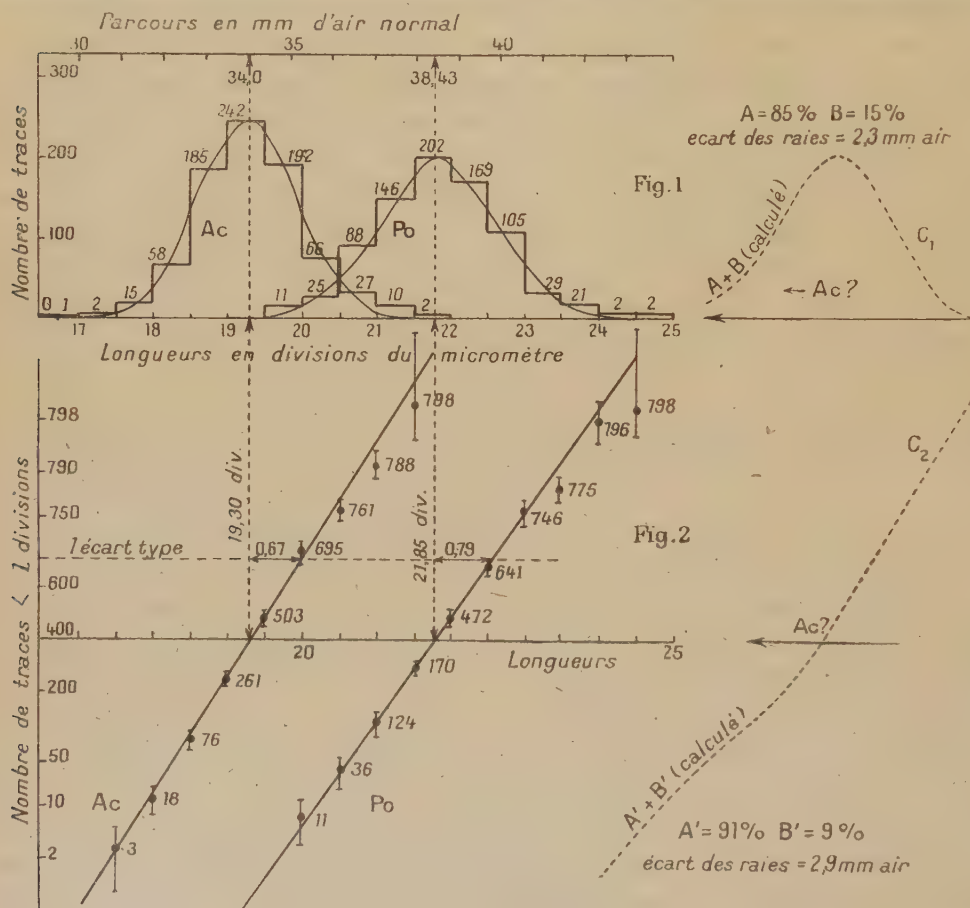
⁽⁵⁾ PERKINS, *Nature*, 160, 1947, p. 707.

⁽¹⁾ Séance du 9 février 1948.

⁽²⁾ MARGUERITE PEREY, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 97.

façon mal définie. Cet allongement entraîne un plus grand espacement des grains de la trace. De plus, si $t > 38$ min., le révélateur n'a plus le temps d'agir à fond. En rejetant toutes les traces dont l'aspect n'est pas une ligne bien noire presque continue, nous éliminons presque totalement la cause d'erreur envisagée.

800 traces horizontales des α de Po ont été mesurées dans une plaque témoin traitée d'une façon comparable. L'unité étant la division du micromètre oculaire, la statistique est représentée (fig. 1) en coordonnées ordinaires



et (fig. 2) en employant les ordonnées galtoniennes. Les écarts types des fluctuations statistiques sur les nombres expérimentaux sont indiqués sur la figure 2.

Pour l'actinium nous avons obtenu : 1° Un groupe parasite de 57 rayons de parcours $l > 22$ divisions, dont voici la statistique :

Longueur par excès.....	22,5	23	23,5	24	24,5	25	25,5	26	—
Nombre de traces.....	0	1	4	9	7	9	12	6	—
Longueur par excès.....	26,5	27	27,5	28	28,5	29	29,5	30	30,5
Nombre de traces.....	2	1	1	2	0	1	0	0	2

Ce groupe correspond aux α des dérivés de Ac qui auraient échappé à la purification chimique et surtout à Rd Ac ($l \sim 26$ div.) reformé à partir de Ac.

2° Un groupe de 800 rayons de parcours inférieur à 22 divisions, correspondant aux α de Ac et seul représenté sur les figures 1 et 2.

Les statistiques (fig. 1 ou fig. 2) concordent bien avec la loi de Gauss. Les α de Ac étant plus courts que les α de Po, la largeur de la raie est, comme on pouvait s'y attendre, plus faible dans le cas de l'actinium.

A la suite d'une indication (3) obtenue avec une plaque et précisée à l'amplificateur proportionnel (4), il avait été annoncé que Ac émettait deux raies α ($A \sim 87\%$, $B \sim 13\%$) de parcours respectifs 34^{mm} , $6 \pm 0,2$ et $31 \pm 0^{\text{mm}}$, 5 d'air.

Nous avons calculé et dessiné à une translation près sur les figures les courbes statistiques C_1 , C_2 qu'on devrait obtenir dans une série de 800 mesures des α de Ac avec des intensités ou des différences de parcours moins favorables à la mise en évidence de la structure fine, etc. En tenant compte des fluctuations statistiques possibles, on ne peut absolument pas superposer ces courbes aux résultats expérimentaux relatifs à Ac.

S'il existe une structure fine des α de Ac, les intensités et les positions des deux raies ne nous paraissent pas pouvoir correspondre à ce qui a été annoncé. *Dans les limites du pouvoir séparateur de la méthode photographique le rayonnement α de Ac apparaît comme simple*; par comparaison avec Po le parcours dans l'air des α de Ac est 34^{mm} , 0 (précision de la méthode $\sim 2\%$). Il est possible que les α de 31^{mm} précédemment signalés et attribués à Ac soient dus à un descendant de Ac.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les erreurs causées par l'affaiblissement de l'image latente dans l'étude des particules chargées par la méthode photographique.*

Note (1) de M^{me} HENRIETTE FARAGGI et M^{lle} GEORGETTE ALBOUY, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'affaiblissement de l'image latente avec le temps T qui sépare l'exposition du développement (2) entraîne différentes causes d'erreurs que nous avons étudiées systématiquement.

Yagoda et Kaplan (2) ont mesuré la variation de la densité photographique totale avec T; nous avons caractérisé l'effacement individuel de chaque trajectoire, en comptant le nombre n de grains contenus dans des fractions

(3) MARCEL GUILLOT et MARGUERITE PEREY, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 330.

(4) RAYMOND GRÉGOIRE et MARGUERITE PEREY, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 733.

(1) Séance du 2 février 1948.

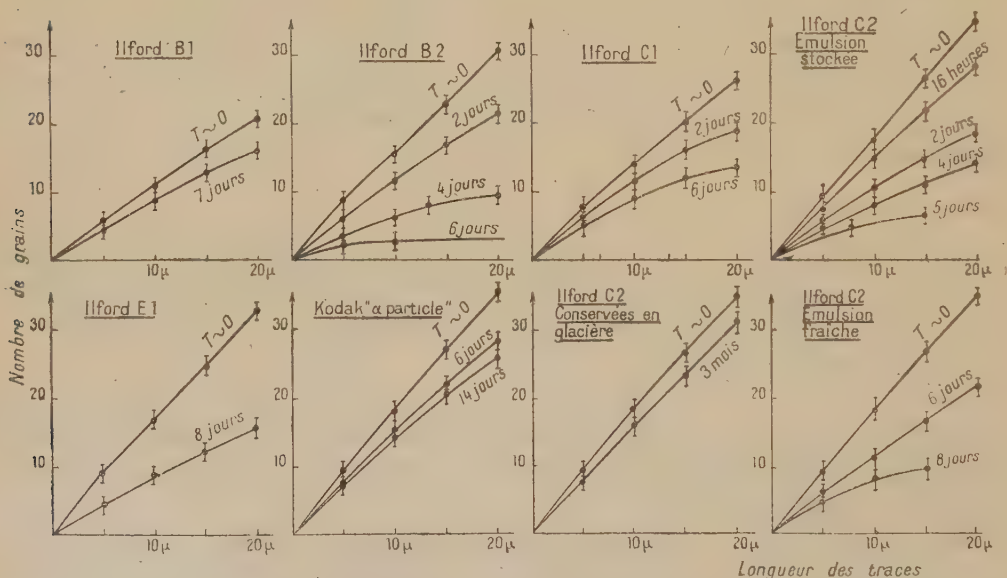
(2) OCCHIALINI et POWELL, *Nature*, 159, 1947, p. 186; YAGODA et KAPLAN, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 910; LA PALME et DEMERS, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 536.

égales de trace (5^{μ}). n croît avec la masse de la particule, et diminue quand la vitesse augmente. Pour le développement immédiat ($T = 0$) n est grand, la trace est continue; quand T augmente, n diminue, la trace devient discontinue; pour $n \leq 2$ il est impossible de reconstituer la trajectoire : pratiquement, l'image a disparu.

Les rayons α de Po canalisés dans le vide sont reçus tangentiellément dans la plaque. Le temps de pose est le même pour toutes les plaques, qui sont conservées à l'abri de la lumière à 18°C . On développe simultanément les plaques d'une même série : elles ne diffèrent entre elles que par la valeur de T . On compte sur chaque trace les grains contenus dans des intervalles de 5^{μ} à partir de la fin du parcours : chaque fraction correspond alors à une énergie déterminée.

Résultats. — 1° Le temps de développement et la concentration du révélateur (ID 19 de 5 à 50 % et de 15 min. à 45 min.) influent sur la grosseur des grains, mais n'en modifient pas le nombre.

2° Les courbes de la figure représentent la variation du nombre de grains en fonction du parcours pour différentes valeurs de T et différents types de



plaques. Pour un parcours donné, on apprécie la perte en grains sur les intersections verticales des familles de courbes.

Le fading diminue : a avec la vitesse (traces raccourcies); b avec la sensibilité de l'émulsion; c avec sa fraîcheur. Les *Kodak* semblent plus stables que les *Ilford*.

La conservation des plaques en glacière ralentit le phénomène. On peut l'accélérer et obtenir l'effacement total en 5 heures à 47°C .

On diminue le fading en utilisant des plaques imprégnées de bore, ou en les maintenant dans le vide jusqu'au développement ⁽³⁾.

3° En outre, si $n \leq 2$, la trace est pratiquement impossible à identifier : pour une même intensité d'irradiation, le nombre de traces diminue de 50 % en 4 jours.

L'affaiblissement de l'image latente avec le temps entraîne donc une triple cause d'erreur pour les poses prolongées : *a. diminution apparente de la masse*, par espacement des grains; *b. diminution apparente de l'énergie*, par raccourcissement des traces; *c. diminution apparente de la fréquence* du phénomène étudié, par disparition d'une partie des traces.

Les particules chargées et les particules lumineuses se comportent très différemment. Pour la lumière, les germes de sensibilité sont localisés à la surface des grains, il semble que, les particules ionisantes forment des germes à l'intérieur du réseau cristallin ⁽⁴⁾ : par suite de la rigidité du réseau, ces germes sont plus petits que les germes superficiels : le piège à électron est moins solide, et les électrons peuvent s'en échapper par agitation thermique. Lorsque les germes deviennent trop petits ou trop nombreux, le grain cesse d'être développable. On comprend ainsi la stabilisation de l'image latente à basse température, et l'effacement plus rapide des débuts de traces. La stabilisation par le bore, ou par la suppression de l'air (oxygène) indiquerait que certains atomes retardent ou facilitent l'évasion des électrons. D'autres recherches seraient nécessaires pour élucider cette question.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déshydratation et réhydratation des tartrates neutres droits de calcium*. Note de M^{lle} **THERÈSE POBEGUIN**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾ j'avais indiqué les conditions de formation et de transformation du tartrate neutre droit de calcium à 6 H₂O, cristallisant en longues aiguilles instables. En milieu aqueux, ces aiguilles se transforment en la variété stable, cristaux généralement isodiamétriques de tétrahydrate, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée; cependant, même en dessous de 0°, la transformation a lieu. Prélevées dans la solution mère en lames fines d'aiguilles enchevêtrées, lavées et séchées soigneusement et rapidement, elles se conservent d'autant mieux qu'elles sont maintenues à une température plus basse.

⁽³⁾ LATTES, OCCHIALINI et POWELL, *Nature*, 160, 1947, p. 486; YAGODA, *American mineralogist*, 31, 1946, p. 87; PERFILOV, *Journ. Phys.*, U. R. S. S., 17, 1947, p. 376.

⁽⁴⁾ GURNAY et MOTT, *Proc. Soc.*, A, 164, 1938, p. 151; BERG, *Trans. Far. Soc.*, 39, 1943, p. 115; CÜER, *Sc. ind. Phot.*, 18, 1947, 321.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 203.

J'ai suivi les processus de déshydratation et de réhydratation de ces corps en les plaçant dans des conditions identiques.

I. DÉSHYDRATATION. — A. *Tétrahydrate* : *a.* à l'air libre, corps parfaitement stable; *b.* dans un dessiccateur à SO_4H_2 ou à P_2O_5 , à la température ordinaire, les variations n'excèdent guère 1 % et les cristaux reprennent rapidement leurs poids primitifs dès qu'on les remet à l'air libre. Si l'on fait le vide, en 24 ou 48 heures, ils perdent de 10 à 12 % d'eau, qu'ils ont une tendance nette à reprendre; *c.* à l'étuve, jusqu'à 80°, il n'y a pratiquement pas de déshydratation; de 85 à 100° la déshydratation est nette, plus ou moins rapide suivant la température : 3 molécules partent facilement, la quatrième beaucoup plus lentement (*ordre de plusieurs mois vers 100°*); vers 125° et au delà, après avoir perdu rapidement 3^{mol} d'eau et plus lentement la quatrième, la diminution de poids continue à se manifester sans discontinuité et l'on passe insensiblement à des produits de décomposition du tartrate.

B. *Hexahydrate*. — Ce corps peut être amené à abandonner son eau sans se transformer en la variété stable; cette perte d'eau débute à la température ordinaire : *a.* à l'air libre, aux environs de 15 à 18° les aiguilles, transparentes, droites et rigides à l'origine, perdent en quelques jours 2^{mol} d'eau; elles deviennent tordues, opaques et la masse se feutre; on aboutit à une forme à 4 H_2O définie mais instable qui, par addition d'eau, se transforme encore en cristaux isodiamétriques de tétrahydrate classique. Si la température ambiante s'élève, le palier devient une inflexion et disparaît; *b.* dans un dessiccateur à SO_4H_2 ou à P_2O_5 , il n'y a plus formation des aiguilles tétrahydratées obtenues à l'air libre (ou dans un dessiccateur contenant du CaCl_2); il y a perte de 3^{mol} d'eau ou même davantage : on aboutit à un palier qui correspond à un équilibre avec les conditions environnantes, mais non à un hydrate défini; lorsqu'on a fait le vide dans le dessiccateur, il y a perte rapide de 4^{mol} d'eau, plus lente de la cinquième et l'on tend vers un sel monohydraté; *c.* à l'étuve, il y a perte extrêmement rapide de 5^{mol} d'eau, la dernière résiste davantage.

Pour le tétrahydrate comme pour l'hexahydrate, il ne paraît pas possible d'obtenir par déshydratation des sels à 3 et surtout 2^{mol} d'eau : les produits obtenus sont transitoires, mal définis et très instables. La dernière molécule d'eau est fixée plus solidement; il n'y a jamais de palier pour le sel anhydre qui par suite n'existe pas; il semble d'ailleurs que la limite que l'on ne puisse franchir sans que le tartrate ne commence à se décomposer soit un stade à 1/4 de molécule d'eau.

Des expériences faites à température régulièrement croissante confirment les faits précédents.

II. RÉHYDRATATION. — Elle peut être faite soit à l'air libre, soit en atmosphère saturée de vapeur d'eau, soit par addition de quelques gouttes d'eau qu'on laisse ensuite évaporer. Tous les corps plus ou moins transitoires décrits

ci-dessus sont susceptibles de reprendre de l'eau; les courbes de réhydratation sont convexes vers le haut, la reprise étant plus grande au début, très lente ensuite.

Les dérivés du tétrahydrate stable ont tendance à revenir, après un temps plus ou moins long, à leur état primitif. Déshydratés jusqu'aux environs de $1/4$ de molécule d'eau, ils dépassent difficilement par réhydratation un corps à 3^{mol} d'eau, sel qui a été signalé comme hydrate défini par Chatterjee et Dhar ⁽²⁾.

Les dérivés de l'hexahydrate ne remontent jamais au delà d'un sel à $4 \text{ H}_2\text{O}$, produit cotonneux stable dans les conditions ordinaires de température et de pression, qui par addition d'eau ne se transforme plus en cristaux isodiamétriques (tétrahydrate stable ordinaire). Si la déshydratation a été poussée jusqu'aux environs d'un sel à $1/2^{\text{mol}}$ d'eau, par réhydratation à l'air libre on obtient un hydrate à une molécule d'eau, défini et susceptible de se conserver plusieurs années sans précautions spéciales; cependant ce dernier, mis en atmosphère saturée de vapeur d'eau, peut reprendre plusieurs molécules d'eau.

En résumé, après déshydratation et réhydratation de tartrates à 6 et $4 \text{ H}_2\text{O}$, on obtient une série de produits dont la plupart ne sont pas des hydrates définis; le sel anhydre n'existe pas. Les plus intéressants des tartrates droits neutres de calcium sont donc, un hexahydrate instable, le tétrahydrate stable, deux formes tétrahydratées dérivant des aiguilles, l'une par déshydratation, instable, l'autre par réhydratation, stable, et un sel monohydraté obtenu par réhydratation d'aiguilles ayant perdu plus de 5^{mol} d'eau. Le sel à $1/4$ de molécule d'eau semble être un stade limite plus qu'un hydrate défini.

Diagrammes de rayons X et spectres infrarouges confirment ces données.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Accroissement de la sensibilité au déplacement par les sels des méthylcétones, en solution diluée, en fonction de leur chaîne aliphatique.*

Note de M. ALEXANDRE B. LINDENBERG, transmise par M. Jacques Duclaux.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾ nous avons montré que dans une solution de chlorure de sodium 3N les coefficients d'activité thermodynamique γ , des premières trois méthylcétones aliphatiques subissent une augmentation, par rapport au coefficient d'activité γ_0 dans l'eau pure, d'autant plus importante que le volume moléculaire de la cétone est plus grand.

Rappelons que le coefficient d'activité relatif $\bar{\gamma}_s/\gamma_0$ varie en fonction de la concentration du sel suivant la relation de Setschenow modifiée par Randall

(2) K. P. CHATTERSEE et N. R. DHAR, *Journ. Phys. Chem.*, **28**, 1924, p. 1023.

(1) A. B. LINDENBERG et M^{lle} O. LEMAIGNEN, *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 1153.

et Failey ⁽²⁾ : $\log (\gamma_s/\gamma_o)/\mu = k$, où μ est la force ionique de la solution, égale à la molalité saline pour un sel uni-univalent, et k la *constante de déplacement* caractéristique du sel déplaçant et du non-électrolyte déplacé.

Nous confirmons la validité de cette loi logarithmique pour les cétones aliphatiques en solution diluée dans le mélange ternaire, qu'elles soient miscibles à l'eau comme l'acétone ou d'hydrosolubilité limitée comme la méthylpropylcétone. Toutefois, étant donné que la constance de k en fonction de la concentration saline est peu influencée par le mode d'expression (en molalité ou en molarité) de cette dernière, nos résultats sont relatés en fonction de la normalité saline de la solution cétonique.

La technique suivie pour la détermination des rapports γ_s/γ_o a été celle du coefficient de partage des cétones entre le tétrachlorure de carbone et l'eau pure ou salée, décrite dans (1).

Cétone étudiée.	Normalité saline de la solution (n).	$\frac{\gamma_s}{\gamma_o}$.	$\log \frac{\gamma_s}{\gamma_o}/n = k$.
Diméthylcétone.....	0,5	1,115	0,047:0,5 = 0,094
	0,75	1,175	0,070:0,75 = 0,093
	1,0	1,265	0,102:1,0 = 0,102
	1,5	1,38	0,144:1,5 = 0,096
	2,0	1,55	0,190:2,0 = 0,095
	3,0	1,94	0,288:3,0 = 0,096
			Moyenne... 0,096
Méthyléthylcétone.....	0,66	1,235	0,092:0,66 = 0,138
	2,0	1,86	0,270:2,0 = 0,135
	3,0	2,54	0,405:3,0 = 0,135
			Moyenne... 0,135
Méthylpropylcétone.....	0,66	1,28	0,107:0,66 = 0,160
	2,00	2,10	0,322:2,0 = 0,161
	3,00	3,02	0,480:3,0 = 0,160
			Moyenne... 0,160

En rapportant les constantes de déplacement k de ces trois cétones à leur volume moléculaire, évalué grâce à la réfraction moléculaire à la raie D, le quotient k/RM_D obtenu (première colonne du tableau suivant) fait preuve de la même constance que le rapport $[(\gamma_s/\gamma_o)/\text{RM}_D]$ en solution *trinormale* de ClNa . Cette concentration chloruro-sodique possède donc la propriété de conférer aux cétones homologues dissoutes des coefficients d'activité relatifs qui sont entre eux dans le même rapport, approximativement, que les constantes de déplacement k indépendantes de la concentration saline.

	$\frac{k}{\text{RM}_D} \cdot 10^3$.	$\frac{k}{(\text{P. M.} - 16)} \cdot 10^3$.
Acétone.....	0,096:16,15 = 5,95	0,096:42 = 2,285
Méthyléthylcétone.....	0,135:20,67 = 6,33	0,135:56 = 2,41
Méthylpropylcétone....	0,160:25,20 = 6,35	0,160:70 = 2,285

(2) *Chemical Reviews*, 4, 1927, p. 271.

Le coefficient k n'est pas proportionnel au poids moléculaire de la cétone; mais il est proportionnel à ce poids diminué de celui de l'oxygène (deuxième colonne du tableau).

Nous avons d'autre part déterminé les coefficients d'activité γ_s/γ_0 de ces trois cétones dans l'eau de mer naturelle de Roscoff ($\Delta = -2^\circ$, 1). Acétone : 1,16; méthyléthylcétone : 1,22; méthylpropylcétone : 1,28.

On voit que le pouvoir de déplacement de la salinité marine correspond à celui d'une salinité chloruro-sodique de 0,63 à 0,66 normale.

Notons, en accord avec les observations de Randall et Failey (²) relatives aux gaz dissous, que l'abaissement de la température de la solution exalte légèrement l'effet négatif des sels sur l'hydrosolubilité des cétones volatiles.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Magnétochimie et polymorphisme.*

Note de MM. ADOLPHE PACAULT et JEAN GUY, présentée par M. Paul Pascal.

Le polymorphisme des acides cinnamiques qui ne sait trouver d'explication cohérente dans les théories structurales classiques et qui semble s'expliquer dans le cadre de la chimie quantique (¹), constitue un cas chimique intéressant qui entraîne à des propriétés physiques inattendues, telles les propriétés spectrales (²) et magnétiques.

Les cinq formes de l'acide cinnamique réunies dans le tableau ont été étudiées, le sixième (F 32°) trop labile échappant à l'expérimentation, et comparées à des corps de structure voisine.

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées par la méthode habituelle (⁴). La précision des mesures est de 1 %.

Les acides cinnamiques 1, 3, 4, cependant, ont fait l'objet d'un grand nombre de mesures afin d'encadrer leur susceptibilité dans des limites restreintes suivant une méthode déjà décrite (⁵). Les résultats prouvent qu'ils ne sont pas magnétiquement discernables :

Acide <i>trans</i> -cinnamique- α :	77,9 < K < 78,5
Acide <i>cis</i> -cinnamique 68°	77,2 < K < 78,0
» 58°	77,7 < K < 78,1

Alors que le plus grand nombre des composés organiques obéit à 2 % près à la loi d'additivité, on constate que les quatre premières formes de l'acide cinnamique s'en écartent de 9 % environ. La variété 42° ne présente pas d'anomalie. La conjugaison entre le noyau benzénique et la double liaison







(¹) GUY, *Thèse*, Paris, 1948 (sous presse).

(²) HARRAND et GUY, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 480.

(³) PASCAL, *Ann. Chim.*, 1912, p. 289.

(⁴) PACAULT, *Ann. Chim.*, 1946, p. 527.

(⁵) PASCAL, PACAULT et JAMET, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

N ^o .	Composés.	K (°C.)	K _c	ε ⁰ ₀
	 -CH=CH-CO ₂ H Ac. cinnamique			
1	<i>trans</i> α, P F 133°.....	78,2(**)	84,7	8,0
2	<i>trans</i> β, » 133.....	79,0	84,7	7,2
3	<i>cis</i> » 68.....	77,6	84,7	9,2
4	<i>cis</i> » 58.....	77,9	84,7	8,7
5	<i>cis</i> » 42.....	83,2(***)	84,7	1,8
6	 -CH=CH ₂ Styrolène.....	$\left. \begin{array}{l} 68,0 \\ 68,2^{(3)} \end{array} \right\}$	68,3	0,4
7	 -CH=C $\begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ac. benzalmalonique..	97,5	96,3	1,2
8	 -C≡C-CO ₂ H Ac. phényl propiolique.	81,0	82,1	1,3
9	 -CH=CH-CO-  Chalcone P F 57°....	125,7	125,2	0,0

K = susceptibilité moléculaire mesurée.

K_c = » » calculée par la systématique de Pascal.

$$\varepsilon = 100 \frac{K_c - K}{K}.$$

(*) Toutes les susceptibilités sont données au facteur -10^{-6} près.

(**) Il est curieux de constater que l'étude anisotropique de l'acide *trans*-cinnamique donne pour sa susceptibilité 88,3 : moyenne des valeurs de la susceptibilité suivant les trois axes de la molécule [Lonsdale⁽⁶⁾].

(***) Il fut difficile de mesurer la susceptibilité de l'acide cinnamique *cis* 42°, très instable, la pulvérisation et le tassage nécessaires entraînant facilement le passage à une forme plus stable. Le point de fusion 42° a été pris avant mesure, deux mesures concordantes ont donné la valeur 83,2. Le point de fusion après mesure était 68°, et une nouvelle mesure a donné 70,0. Il est regrettable que la forme *cis* 42° se soit transformée, mais la valeur 83,2 ne semble pas pouvoir être attribuée à une autre variété.

éthylénique que Pascal⁽⁷⁾ a vainement cherchée et qui n'apparaît pas dans les corps 5, 6, 7, 9 ne peut être rendue responsable de cette dépréciation magnétique. La chalcone (variété 57°), également polymorphique, ne présente pas d'anomalie.

La variété *cis* 42° enfin qui se distingue des autres formes du point de vue magnétochimique, s'en distingue également du point de vue spectre Raman et infrarouge.

Par ailleurs une éventuelle symétrie de la molécule dimère par rapport au pont carboxylique oxygéné paraît insuffisante pour expliquer cette dépréciation puisqu'elle conduirait à une susceptibilité calculée de 81,4.

Dans l'état actuel de nos connaissances structurales, il semble difficile d'expliquer cette dépréciation magnétique considérable et rarement rencontrée. Il est possible, cependant, que l'on puisse bientôt rapprocher ces structures cinnamiques des structures E mises en évidence récemment par la méthode magnétochimique⁽⁴⁾ (même dépréciation absolue de 6 environ).

(6) *Proc. Roy. Soc., A*, 171, 1939, p. 541.

(7) *Ann. Chimie*, 1913, p. 218.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le comportement électrochimique des solutions aqueuses d'oxyde germanique* GeO_2 . Note ⁽¹⁾ de MM. **GEORGES CARPÉNI** et **ARAKEL TCHAKIRIAN**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'analyse physico-chimique des solutions aqueuses de l'oxyde GeO_2 a déjà fait l'objet de nombreux travaux. La solubilité de ce composé est de l'ordre de 0,04 M (molg/l). La réaction de la solution étant faiblement acide, tous les chercheurs s'accordent pour y reconnaître la présence d'un ou de plusieurs acides faibles, qu'il s'agit d'identifier. L'état actuel de la question se résume de la façon suivante :

a. Poids moléculaires. — Si les déterminations *cryoscopiques*, faites par Roth et Schwartz ⁽²⁾, conduisent à des molécules ni condensées, ni (sensiblement) dissociées, par contre les mesures ultérieures, par *diffusion*, de Schwartz et Huf ⁽³⁾ permettent des conclusions plus nuancées. C'est ainsi que : entre $0 < \text{pH} < 5,2$, on aurait des molécules non acides de GeO_2 faisant partie du système « GeO_2 -eau », entre $8,4 < \text{pH} < 8,8$, les molécules seraient condensées sous forme d'acides $\text{Ge}_3\text{O}_{11}\text{H}_2$, entre $5,2 < \text{pH} < 8,4$, le système serait en évolution entre les états limites précédents. Dans le domaine $8,8 < \text{pH} < 12,5$ les mesures sont impossibles par suite d'une précipitation.

b. Constantes de dissociation. — Tous les travaux se rapportent exclusivement aux deux constantes de l'acide monomère GeO_3H_2 . Alors que, par *conductimétrie*, Roth et Schwartz ⁽²⁾ et, plus tard, Schwartz et Huf ⁽³⁾ indiquent, respectivement, $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-7}$ puis $k_1 = 0,5 \cdot 10^{-7}$, la même méthode conduit Gulezian et Müller ⁽⁴⁾ à $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-9}$, cette dernière valeur étant en bon accord aussi bien avec les mesures *colorimétriques* de pH des mêmes auteurs ⁽⁴⁾, qu'avec celles de pH *électrométriques* de Pugh ⁽⁵⁾ qui conclut $k_1 = 2,6 \cdot 10^{-9}$. Ce dernier indique, de plus, $k_2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$.

Malgré la diversité et le nombre des mesures effectuées pour déterminer soit la grandeur moléculaire, soit les constantes de dissociation des acides présumés, on est bien obligé de constater que la confusion règne, aucun accord n'étant présentement réalisé ni sur la *nature* des molécules présentes, ni sur leurs *constantes* caractéristiques.

L'objet du présent travail est de montrer que l'étude électro-chimique, des solutions envisagées, permet de résoudre le problème complètement, et cela du double point de vue posé : *nature* et *constantes* des acides germaniques présents.

⁽¹⁾ Séance du 16 février 1948.

⁽²⁾ *Ber.*, 59, 1926, p. 338-348.

⁽³⁾ *Z. anorg. chem.*, 203, 1931, p. 188-218.

⁽⁴⁾ *J. A. C. S.*, 54, 1932, p. 3142-3150 et 3151-3158.

⁽⁵⁾ *J. chem. Soc.*, 1929, p. 1994-2001.

L'exposition des résultats sera faite en deux parties, dont la première, purement expérimentale, est constituée par la Note présente.

A. *Étude des solutions aqueuses pures.* — L'oxyde GeO_2 utilisé est une poudre blanche, obtenue à partir d'un oxalogermanate d'ammonium ⁽⁶⁾ décomposé par l'acide sulfurique; le GeO_2 précipité, lavé à fond, est ensuite calciné vers les 800° . La seule impureté décelable est constituée par des traces de SO_4H_2 (de l'ordre du $1/10000^\circ$). La nature des mesures présentes rend la présence de ces traces absolument *inoffensive*, aussi bien pour la précision des résultats que pour les conclusions théoriques ultérieures.

Si les mesures de pH ont été effectuées par Pugh ⁽⁵⁾ à l'électrode à hydrogène dans des conditions normales, Schwartz et Huf ⁽³⁾ estiment que cette électrode fournit des potentiels mal définis, par suite d'une légère réduction du GeO_2 . Afin d'éviter toute objection possible de cette nature, nos mesures ont été faites à l'électrode de verre. Les solutions les plus concentrées ont toujours été filtrées sur plaques en verre fritté, de la plus petite porosité (Schott. G4); les filtrats ne présentaient aucun effet Tyndall et étaient stables en fonction du temps (à l'abri du CO_2).

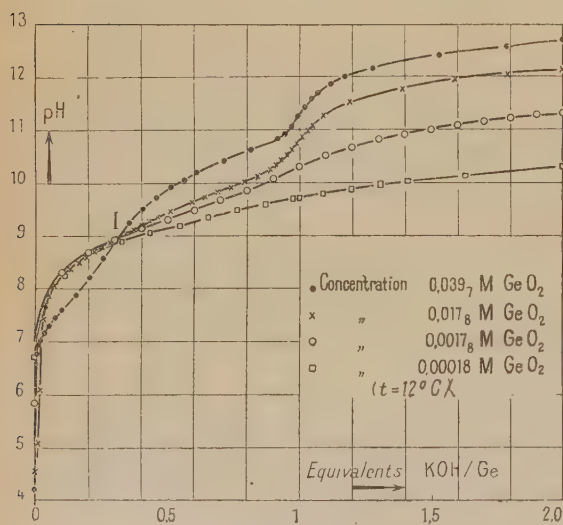


Fig. 1.

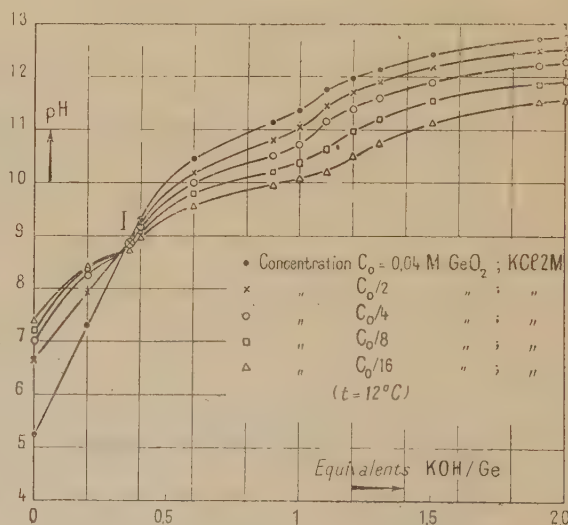


Fig. 2.

Ayant constaté des différences notables dans l'aspect des courbes de titrage $\text{pH} = f(\text{KOH})$ suivant la concentration initiale c_0 (mol/g/l) en GeO_2 , nous avons tracé ces courbes pour toute la gamme des concentrations allant de $0,04\text{ M}$ à $0,0002\text{ M}$ environ. La figure 1 montre quelques-unes de ces courbes.

⁽⁶⁾ TCHAKIRIAN, *Thèse*, Paris, 1939, p. 8-9.

B. *Étude des courbes* $\text{pH} = f(c_0, \text{KOH})$ *en présence de sels neutres.* — Pour des raisons théoriques déjà exposées par l'un de nous (⁷), un nouveau réseau de courbes de neutralisation a été construit en opérant, par des additions de sels neutres (KCl_2M), à force ionique constante et élevée (par rapport à c_0). La figure 2 représente l'un des faisceaux de courbes ainsi obtenus.

L'ensemble des courbes présentées s'interprète parfaitement dans l'hypothèse d'un équilibre, variable avec la dilution, entre molécules pentagermaniques $\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2$ et monogermaniques GeO_3H_2 .

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude statique de la magnétostriction dans les alliages fer-nickel austénitiques.* Note de M. HENRI DEVÈZE, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les phénomènes de magnétostriction sont connus depuis longtemps, en particulier par les travaux de Nagaoka et Honda. L'étude en a été reprise au laboratoire de la Faculté des Sciences de Toulouse, sur les alliages fer-nickel austénitiques, en visant plus spécialement la relation entre l'induction \mathcal{B} de l'échantillon et la variation de longueur correspondante représentée, en valeur relative, par $\Delta l/l_0$.

Les expériences ont porté sur des barreaux provenant de huit coulées, dont les teneurs en nickel s'échelonnent de 36 à 100 %. La variation de longueur $\Delta l/l_0$ a été mesurée par une méthode interférentielle et l'induction \mathcal{B} par le procédé classique du magnétomètre. Les courbes *variation de longueur-induction* (courbes *a*) présentent à l'origine une portion coudée, suivie d'un tronçon infléchi plus ou moins long, auquel succède un palier de saturation.

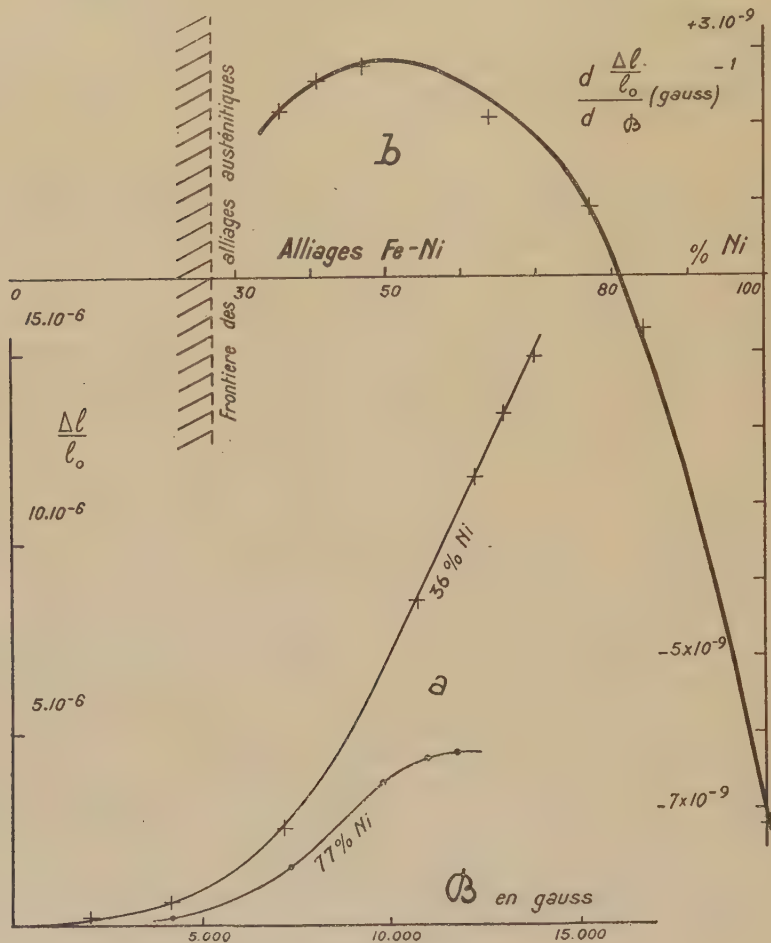
Nous retrouvons ici l'allure de nombreux phénomènes, tels que le courant d'anode d'une lampe triode en fonction de la polarisation de la grille. Une telle lampe a autant de caractéristiques dynamiques que de conditions d'utilisation; mais elle n'a qu'une seule caractéristique statique qui, d'après le but poursuivi, permet de déterminer les conditions d'excitation. Par analogie, il existe une caractéristique statique de magnétostriction propre à chaque alliage. Nous pensons que sa connaissance peut contribuer à une meilleure utilisation des appareils à magnétostriction émetteurs d'ultra-sons, délivrant de grandes puissances spécifiques.

Pour une variation donnée de l'induction magnétique, la variation de longueur d'un barreau est maxima si l'induction moyenne de celui-ci correspond à la partie rectiligne de la courbe caractéristique *a*: cette variation est alors proportionnelle à la pente de la tangente d'inflexion. La courbe *b* représente la variation de cette pente en fonction de la teneur en nickel. Le coefficient angulaire $(1/l_0)(dl/d\mathcal{B})$, positif pour les ferronickels riches en fer,

(⁷) CARPÉNI et SOUCHAY, *J. chim. phys.*, 42, 1945, p. 146-167.

présente un maximum vers 47 % Ni, s'annule vers 80 % Ni et reste négatif au delà. L'alliage à 80 % Ni est déjà connu comme sensiblement exempt de magnétostriction.

Aux fréquences ultra-sonores, même inférieures à 50 000 périodes par



seconde, il est difficile de provoquer des champs magnétiques alternatifs très intenses sans une consommation exagérée d'énergie; il existe donc une limite pratique de l'amplitude du champ excitateur.

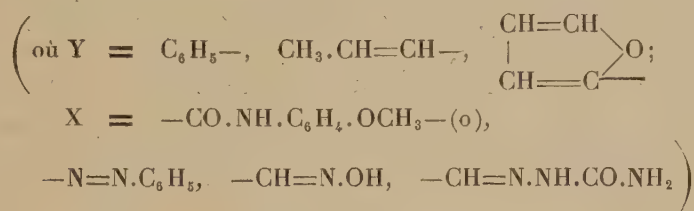
Dans les émetteurs d'ultra-sons par magnétostriction, tels ceux de Pierce, un oscillateur à lampes accordé provoque le champ magnétique périodique qui entretient les oscillations mécaniques. Le courant permanent d'anode crée un champ continu superposé au champ alternatif; le rendement est ainsi augmenté, mais la valeur de l'induction moyenne dans le métal employé n'est pas toujours la plus favorable. L'étude en cours sur l'entretien des oscillations longitudinales de barreaux en fer-nickel permettra d'apprécier les

conséquences des résultats précédents, en ce qui concerne les valeurs les plus avantageuses pour l'induction moyenne et pour l'amplitude du champ excitateur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques composés phénylés et vinylés.* Note (1) de M. PANOS GRAMMATICAKIS.

Au cours de mes études sur quelques composés conjugués (2) de forme XY (où $Y = C_6H_5-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH.CH=CH-$, ...; $X = -CO.N=$, $-CH=N-$, ...), j'ai constaté que le remplacement de $R.CH=CH-$ ($R =$ alcoyle) par C_6H_5- ou bien ne s'accompagne pas d'un changement sensible de l'absorption (cas A) ou bien se traduit surtout par un effet bathochrome qui ne dépasse pas celui dû à la substitution de $R.CH=CH-$ par $R.CH=CH+CH=CH-$ (cas B). Il est à noter que les groupes X ont été choisis parmi ceux qui se trouvent dans les dérivés azotés courants des acides et aldéhydes.

La présente Note étudie l'absorption de quelques composés XY :



illustrant les cas A et B.

Cas A. — Sur la figure I sont représentées les courbes des solutions alcooliques de la benzoyl-*o*-anisidine (courbe 1) et de la β -butyl-*tert*-cinnamoyl-*o*-anisidine (3) courbe 2), dont le spectre ne doit pas être sensiblement différent de celui de la crotonoyl-*o*-anisidine. De plus, j'ai constaté que dans les toluidines (*o* et *p*) et la *p*-anisidine N-benzoylées la substitution du groupe benzoyle par le β -butyl-*tert*-cinnamoyle ne produit pas de changement sensible de l'absorption (recherches inédites). Il semble que, en général, la benzoylation des arylamines et des arylhydrazines (4) doive s'accompagner approximativement des mêmes variations spectrales que leur crotonoylation, du moins

(1) Séance du 16 janvier 1948

(2) Par définition, les groupes X et Y d'un composé (XY) sont conjugués *relativement* à une propriété P, si cette propriété n'est pas additive ou symboliquement si

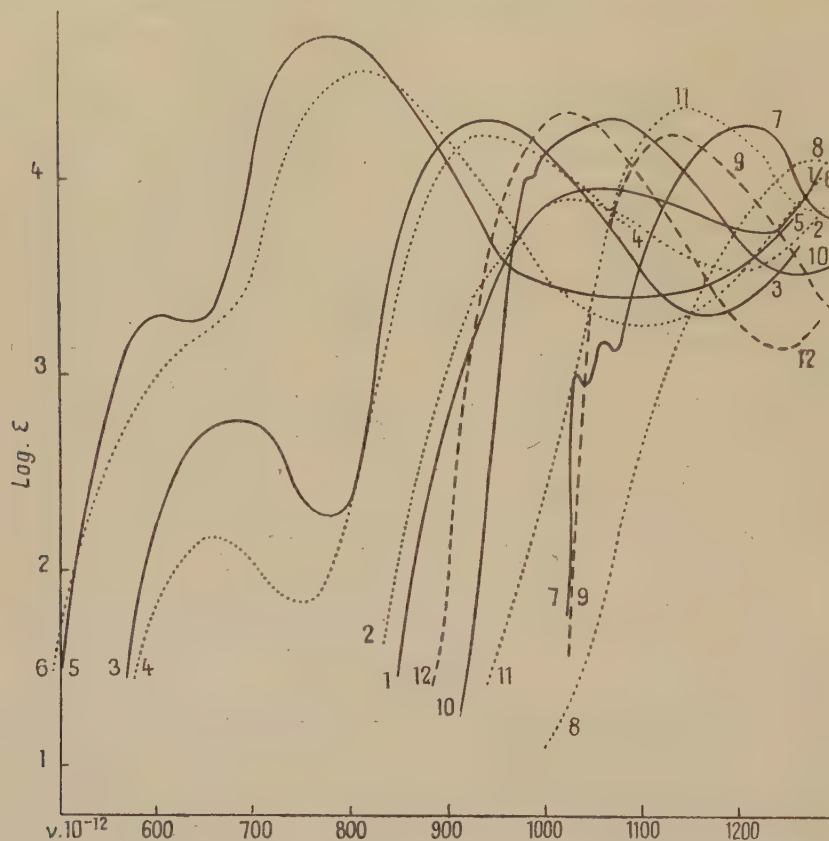
$$P(XY) - [P(X) + P(Y)] = \Delta_P \neq 0.$$

Cette définition généralisée de la conjugaison sera développée dans un mémoire sur les représentations des données chimiques et physiques.

(3) G. TSATSAS, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1947, p. 1011.

(4) D. Biquard et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 1601.

en ce qui concerne les variations des bandes les plus proches du visible. Notons qu'il doit en être de même pour certains autres acidyles, tels que $R.CH=CH.CO-$, $C_6H_5.(RR'R'')C=CH.CO-$ (où $RR'R''=$ alcoyles), qui, dans quelques cas, produisent le même effet que le radical crotonoyl.



La comparaison des courbes des solutions chloroformiques de l'azobenzène (courbe 3) et de l' α -benzénazobutylène ⁽⁵⁾ (courbe 4),



ainsi que celles du *bis-p*-benzénazobenzène ⁽⁶⁾ (courbe 5)



et de l' α,β -*bis*-benzénazo-éthylène (courbe 6), $C_6H_5.N=N.CH=CH.N=NC_6H_5$, montre également que la conjugaison avec le groupe $-N=N.C_6H_5$ des C_6H_5-

(⁵) La différence entre les courbes 3 et 4 est due principalement au fait que l' α -benzénazobutylène se trouve en équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées, avec son isomère, c'est-à-dire la phénylhydrazone du crotonaldéhyde.

(⁶) Ce produit a été mis à ma disposition par M. Martynoff.

et $R.CH=CH-$ (ainsi que des $-C_6H_4-$ (p) et $-CH=CH-$), s'accompagne des effets analogues.

Cas B. — La même figure I contient les courbes des solutions alcooliques des oximes du benzaldéhyde F 33° (courbe 7), du crotonaldéhyde F 120° (courbe 8) et du furfural F 91° (courbe 9), ainsi que celles des semicarbazones du benzaldéhyde (courbe 10), du crotonaldéhyde (courbe 11) et du furfural (courbe 12). J'ai utilisé, à la place des composés divinylés, les composés furylés, surtout parce que leur conjugaison avec le groupe X dans les cas étudiés s'accompagne d'un effet bathochrome qui ne dépasse pas celui du divinyle. De plus, j'ai constaté l'existence des relations spectrales analogues entre différents dérivés azotés (phénylhydrazones, benzylphénylhydrazones et azines) du benzaldéhyde, du crotonaldéhyde et du furfural (recherches inédites).

En résumé, le comportement spectral du noyau benzénique peut varier avec la nature du groupe conjugué X et l'effet bathochrome résultant de la conjugaison de C_6H_5- avec X, s'il n'est pas sensiblement identique à celui dû à la conjugaison avec X du groupe vinyle, ne dépasse pas celui de la conjugaison avec le furyle du même groupe X, du moins dans les cas étudiés (⁷).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation par le nickel Raney de la cinnamalméthyléthylcétone*. Note de M. ZAFIRIS ZAFIRIADIS, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Poursuivant les travaux commencés en collaboration avec M. Pierre Mastagli (¹), nous avons été amené à préciser les conditions d'hydrogénation sous pression, en présence du nickel Raney, de la cinnamalméthyléthylcétone [phényl-7 heptadiène-4, 6 one-3 ($C_6H_5CH=CHCH=CHCO C_2H_5$)].

Préparation de la cinnamalméthyléthylcétone (²). — Nous avons préparé la cinnamalméthyléthylcétone en condensant l'aldéhyde cinnamique avec la méthyléthylcétone. Les meilleurs résultats ont été obtenus en ajoutant, sous vive agitation, à un mélange de deux parties d'aldéhyde cinnamique et deux parties de méthyléthylcétone refroidi à -10° , une partie d'une solution à 10 % d'alcoolate de sodium dans l'alcool. Après 48 heures, on lave le produit plusieurs fois à l'eau, jusqu'à ce que l'eau du lavage ne soit plus trouble, et l'on termine par des lavages à l'alcool. Le produit se présente sous la forme

(⁷) Ceci s'observe également pour d'autres propriétés physiques et chimiques du noyau benzénique. Je poursuis des recherches analogues sur quelques noyaux hétérocycliques (pyridine, thiophène, etc.). Un essai d'interprétation des faits précédents fera l'objet d'un Mémoire.

(¹) *Comptes rendus*, 226, 1948 p. 184.

(²) SCHOLTZ, *Ber. d. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 614.

d'une poudre jaune ayant un point de fusion de 110° . Dans toutes ces manipulations il faut éviter toute élévation de température qui pourrait favoriser la formation d'isomères résineux.

Hydrogénation de la cinnamalméthyléthylcétone. — Nous avons dissous la cinnamalméthyléthylcétone dans un poids égal d'acétate d'éthyle, nous avons ajouté 5 % de Ni Raney et nous avons hydrogéné à froid pendant 3 heures, sous une pression de 100^{atm} . Nous avons ainsi obtenu la cétone correspondante, la phényl-7 heptanone-3 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{COC}_2\text{H}_5]$, possédant les constantes suivantes : $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}) \bar{E}_{760} 274\text{--}275^{\circ}$; $n_D^{20} 1,5082$; $d_4^{20} 0,971$.

Hydrogénation de la phényl-7 heptanone-3. — Cette cétone, avec 5 % de Ni Raney, hydrogénée pendant 3 heures à la température de 120° , sous une pression de 100^{atm} , donne l'alcool correspondant, c'est-à-dire le phényl-7 heptanol-3 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]$, qui possède les constantes suivantes : $(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}) \bar{E}_{760} 277\text{--}278^{\circ}$; $n_D^{20} 1,5115$; $d_4^{20} 0,968$.

Hydrogénation du phényl-7 heptanol-3. — Pour passer au produit cyclanique, il nous a fallu hydrogéner cet alcool, avec 10 % de Ni Raney, à la température de 260° et sous une pression de 100^{atm} pendant 12 heures. Le cyclohexyl-7 heptanol-3 $[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]$ ainsi obtenu possède les constantes suivantes : $(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}) \bar{E}_{760} 266\text{--}267^{\circ}$; $n_D^{20} 1,4662$; $d_4^{20} 0,914$.

De cet alcool nous avons pu obtenir, par oxydation au bichromate en milieu acétique, la cyclohexyl-7 heptanone-3 $[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{COC}_2\text{H}_5]$ qui possède les constantes suivantes : $(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}) \bar{E}_{760} 260\text{--}261^{\circ}$; $n_D^{20} 1,4703$; $d_4^{20} 0,910$.

Conclusions. — La présence du radical éthyl dans la cinnamalméthyléthylcétone semble influencer la marche de l'hydrogénation de la molécule. Par rapport à l'hydrogénation de la cinnamalacétone, nous avons remarqué les différences suivantes :

1° La cinnamalméthyléthylcétone s'hydrogène plus difficilement que la cinnamalacétone. Alors que pour le noyau de la cinnamalacétone il a fallu hydrogéner seulement avec 5 % de Ni Raney en chauffant à 200° pendant 3 heures, pour celui de la cinnamalméthyléthylcétone, il a fallu chauffer pendant 12 heures à 260° avec 10 % de Ni Raney.

2° Les stades de l'hydrogénation sont beaucoup plus nets pour la cinnamalméthyléthylcétone. Tandis qu'en hydrogénant la cinnamalacétone nous avons obtenu des mélanges de cétone et d'alcool aryliques et cyclaniques, en hydrogénant la cinnamalméthyléthylcétone nous avons pu obtenir séparément la cétone arylique, l'alcool arylique et l'alcool cyclanique.

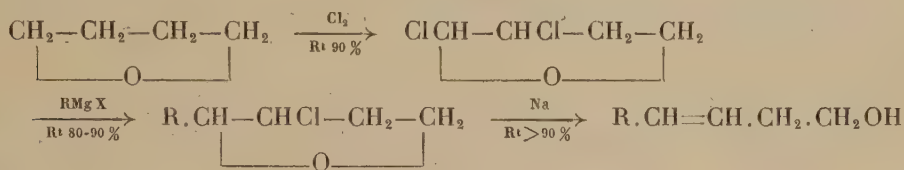
3° Dans notre publication précédente nous avons noté que l'on pouvait, sans passer par des stades intermédiaires, obtenir d'emblée les dérivés cyclaniques de la cinnamalacétone. Au contraire, il est nécessaire, pour la cinnamalméthyléthylcétone, de passer par des étapes successives d'hydrogénation (à froid, puis à 120° , puis à 260°), ce qui évite un échauffement intempestif conduisant à une abondante résinification.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de préparation des alcools primaires β -éthyléniques*. Note ⁽¹⁾ de M. HENRI NORMANT, transmise par M. Marcel Delépine.

La condensation du bromure d'allyle avec un aldéhyde, une cétone ou un ester, en présence de magnésium ou mieux, par l'emploi de bromure d'allylmagnésium, fournit, d'une façon régulière, les alcoyl et les dialcoyl-allylcarbinols. La méthode ne permet pas d'obtenir les alcools primaires, à part le butène-3 *ol*-1 ⁽²⁾, aussi ces derniers sont-ils à peu près inconnus. Il faut mentionner toutefois l'hexène-3 *ol*-1 retiré de l'essence de menthe japonaise et des feuilles vertes de nombreuses plantes ⁽³⁾.

A la manière des éthers β -halogénés que Zn et Mg coupent en alcool et alcène, les époxy-alcanes β -halogénés, par une rupture intramoléculaire donnent un alcool éthylénique. L'emploi du sodium divisé a permis d'élever considérablement les rendements ⁽⁴⁾. Cette réaction est étendue, dans la présente Note, aux alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofurannes facilement accessibles désormais ⁽⁵⁾.

La préparation comporte les stades suivants :



Le rendement final atteint 65 à 73 % du tétrahydrofuranne, sans qu'il soit nécessaire de rectifier, avec soin, les dérivés chloro-alcoylés.

Deux autres composés chlorés ont été préparés en vue de cette généralisation :

Le *n*-propyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne ($\text{R}=\text{nC}_3\text{H}_7$) ou $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$; E_{12} 68-70°, d_{46}^{25} 1,047.

Le *n*-butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne ($\text{R}=\text{nC}_4\text{H}_9$) ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCl}$; E_{12} 83-84°, d_{16}^{25} 1,026.

Les alcools primaires β éthyléniques présentent une odeur agréable ⁽⁶⁾. Les

⁽¹⁾ Séance du 23 février 1948.

⁽²⁾ PARISELLE, *Ann. de Chimie*, 13, 1911, p. 317.

⁽³⁾ Pour la bibliographie, voir synthèse du β - γ hexénol par H. Normant dans *L'Industrie de la Parfumerie* (sous presse).

⁽⁴⁾ R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 484; R. PAUL et O. RIOBÉ, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 475.

⁽⁵⁾ H. NORMANT, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 186.

⁽⁶⁾ Les appréciations olfactives sont dues à M. S. Sabetay.

premiers termes retiennent un peu d'eau et présentent une température d'ébullition normale supérieure de 23°, en moyenne, à celle de l'alcoyl-allylcarbinol isomère. Ont été préparés :

Pentène-3 ol-1 ($R=CH_3$) \bar{E}_{760} 137-138°, d_{16}^{10} 0,856 déjà obtenu suivant un procédé différent (*).

Hexène-3 ol-1 ($R=C_2H_5$) dont les constantes sont sensiblement celles du produit naturel (\bar{E}_{760} 155°,5; \bar{E}_{12} 60°, d_{16}^{13} 0,851). Il possède une odeur puissante de verdure, de chrysanthème, avec relent amylique.

Heptène-3 ol-1 ($R=n C_3H_7$) ou $C_7H_{14}O$; \bar{E}_{12} 73°, d_{16}^{10} 0,851, à odeur d'alcool gras, fruitée.

Octène-3 ol-1 ($R=n C_4H_9$) ou $C_8H_{16}O$; \bar{E}_{12} 86°, d_{16}^{12} 0,849, à odeur d'alcool gras, rosée et fruitée.

Dans le cas où $R=C_6H_5$, on isole un mélange formé de 75 % environ de *phényl-4 butène-3 ol-1* ou *cinnamyl-carbinol* ($C_{10}H_{10}O$) \bar{E}_{12} 140°; F 36°, et de 25 % de son produit de réduction, le phényl-4 butanol-1 (\bar{E}_{12} 134-135°; phényluréthane, F 53°). En réduisant le mélange brut par le sodium et l'alcool ou par H_2 en présence de nickel de Raney, le rendement en phénylbutanol s'élève à 95 %.

Phényluréthanes. — Elles se forment aisément mais se prêtent assez mal à l'identification de ces alcools (surfusion due sans doute à un mélange d'isomères cis-trans).

Celle de l'hexénol bout à 184-185° sous 12^{mm}. Par refroidissement dans la glace, on a des aiguilles bien formées mais imprégnées d'huile.

L'hepténol donne un composé F 48-49° (proj.) (éther de pétrole). L'octénol fournit une huile (\bar{E}_{12} 204°) cristallisant dans la glace, F 30°, très soluble dans les solvants usuels.

Avec le cinnamylcarbinol il se forme un produit bien cristallisé F 70° (C_6H_6 + éther de pétrole).

Acétates. — On chauffe l'alcool avec $(CH_3-CO)_2O$ en excès, en présence de pyridine. Les rendements dépassent 90 %. Ont été préparé : les acétates de *pentényle* : \bar{E}_{760} 150°; d_{16}^{10} 0,913; *hexényle* : \bar{E}_{12} 61°; d_{16}^{15} 0,908 à odeur de verdure, légèrement fruitée; *heptényle* : \bar{E}_{11} 75°; d_{16}^{11} 0,898 à odeur légèrement fruitée, rosée.

Octényle \bar{E}_{12} 93°; d_{16}^{13} 0,893 à odeur rosée rappelant celle des acétates de géraniol et de rhodinol.

Cinnamyl-carbinyle \bar{E}_{12} 149°; d_{16}^{14} 1,039, à odeur fruitée (prune, mirabelle).

Hydrogénation. — A la température et sous pression ordinaires ces alcools fixent facilement l'hydrogène en présence de nickel de Raney. On obtient ainsi les alcools saturés avec un rendement de 90 % environ. La suite des réactions

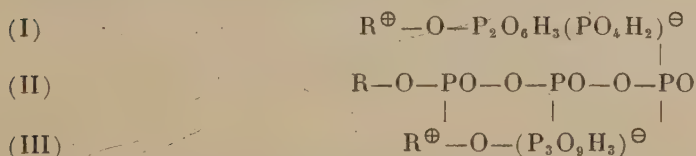
(*) GOETHALS, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 46, 1937, p. 409.

permet donc le passage d'un alcool ROH à son homologue $R.(CH_2)_n OH$, ce qui n'est pas sans intérêt dans les problèmes d'allongement des chaînes hydrocarbonées.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acide thiamine-triphosphorique*. Note de MM. LÉON VELLUZ, GASTON AMIARD et JAROSLAV BARTOS, transmise par M. Marcel Delépine.

Parmi les esters de thiamine étudiés jusqu'ici, l'un d'eux présente les propriétés de la *co-carboxylase*. K. Lohmann et P. Schuster (¹) lui ont assigné la formule d'un ester pyrophosphorique. L'étude du *phosphate de co-carboxylase*, récemment décrit par P. Karrer et M. Viscontini (²), nous a suggéré l'idée d'une autre structure également possible pour la *co-carboxylase*.

Nos premiers essais ont eu pour objet de condenser la thiamine avec trois restes phosphoriques et de vérifier si l'on obtenait ainsi une pyrophosphorylation, en même temps qu'une salification de type bétainique, toutes deux admises par les auteurs (²). On sait que les restes phosphoriques offrent des mobilités très différentes selon le type de liaison. A cet égard, l'analyse du *phosphate de co-carboxylase* fournit des résultats imprévus. On note l'absence d'un reste phosphorique ionisable. La formule laisse prévoir un rapport de 1:3 entre le phosphore acido-hydrolysable et le phosphore total. Or, le rapport trouvé est 2:3. Force est d'admettre l'absence d'une salification indépendante à l'azote, ce qui exclut, du même coup, la formule *pyrophosphorique* (I), avec deux atomes de phosphore combinés, au lieu de trois. Seule, une structure *triphosphorique* (II) s'accorde avec les résultats.



Nous avons contrôlé cette présomption par synthèse de l'acide thiamine triphosphorique à partir du phosphate de thiamine, de manière à rendre négligeable les réactions secondaires de pyrolyse ou d'hydrolyse des esters formés. Le rendement obtenu est très satisfaisant.

On chauffe 0^g,5 d'acide orthophosphorique à flamme nue jusqu'à apparition de cristaux, laisse refroidir jusqu'à 150° et porte en bain d'huile à même température. On ajoute 0^g,5 de phosphate de thiamine et agite 15 minutes à 149-151°, puis laisse refroidir. La résine transparente obtenue est dissoute dans 4^{cm}³ d'eau glacée. La solution filtrée est additionnée de 12^{cm}³ d'acétone à 0°. L'huile

(¹) *Biochem. Z.*, **294**, 1937, p. 188.

(²) *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1946, p. 711.

séparée par centrifugation est lavée par 1^{cm³},5 d'acétone et redissoute dans 1^{cm³},2 d'eau glacée. La solution est décolorée, additionnée de 6^{cm³},3 d'acétone refroidie. On centrifuge, décante, lave l'huile par 2^{cm³} d'acétone et redissout dans 4^{cm³} d'eau glacée. Après décoloration, on précipite par 20^{cm³} d'acétone, centrifuge et décante la solution surnageante. L'huile est enfin lavée par 2^{cm³} d'acétone puis triturée sous un mélange alcool absolu-acétone à 50 %. La cristallisation terminée, on essore, lave à l'alcool-acétone et sèche sous vide. Le rendement est de 83 %, F 227-230°.

Analyse (C₁₂H₁₉O₁₀N₄SP₃ = 504,4) :

	C %.	H %.	N %.
Calculé.....	28,6	3,8	11,1
Trouvé.....	28,0	3,9	10,5

	P _{total} (%).	P _{ionisable} (%).	P _{acido-hydrolysable} (%).
Calculé.....	18,4	0	12,3
Trouvé.....	18,2	0,8	12,1

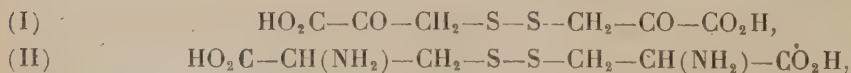
Adopté par Karrer et Viscontini sans les épreuves formelles de mobilité des restes phosphoriques, le schéma du *phosphate de co-carboxylase* avait, tout au moins, pour argument, de faire apparaître une salification directe des fonctions azotées de la thiamine. De ce point de vue, même, la formule triphosphorique est loin d'être critiquable. Assez largement pourvue d'acidités libres, (III), elle doit assurer, sans plus, la saturation des fonctions azotées, soit par salification interne, de nature bêtaïnique, soit par salification externe entre molécules.

L'activité co-carboxylasique de l'acide thiamine-triphosphorique, ici décrit, est décelable à des doses très minimes. On voit donc que la thiamine, à la suite de l'adénosine du muscle, peut offrir un nouvel exemple d'intervention des esters triphosphoriques dans les réactions enzymatiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'acide cétonique dérivé de la cystine.

Note de M. JACQUES PARROD, transmise par M. Marcel Delépine.

L'intérêt que présente l'acide cétonique (I) dérivé de la cystine (II)

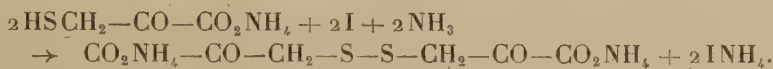


a été indiqué par plusieurs auteurs. Ainsi, d'après M. E.-F. Terroine ⁽¹⁾, *il est curieux et regrettable qu'aucune enquête n'ait porté sur l'acide cétonique correspondant à la cystine*. En fait, ce corps n'avait pas été préparé.

⁽¹⁾ *Le Métabolisme de l'azote. La physiologie des substances protéiques*, Paris, p. 439; cf. p. 441.

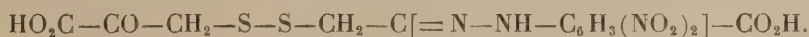
J'ai réussi à l'obtenir, à l'état de sel d'ammonium, en laissant le céto-2 thiol-3 propionate d'ammonium (forme cétonique vraie), bien pulvérisé, au contact du volume calculé de solution alcoolique d'iode $n/5$ et en agitant de temps à autre. Peu à peu le solide disparaît en même temps que la couleur brune de l'iode; au bout de 24 heures environ, le liquide devenu limpide présente une teinte jaune foncé due au produit d'oxydation. Il ne réduirait plus de nouvelles quantités d'iode alcoolique, contrairement à ce qui se passerait en milieu aqueux ⁽²⁾.

Par addition de la quantité calculée d'ammoniaque alcoolique, ou d'un excès d'acétate d'ammonium, également en solution dans l'alcool, se forme un précipité cristallin. On essore, on lave à l'alcool, on sèche dans le vide à poids constant; sa composition centésimale est bien celle du dicéto-2.2' dithio-3.3' dipropionate d'ammonium. La réaction globale peut donc s'écrire



Le sel de sodium se prépare de façon analogue, à partir du céto-2 thiol-3 propionate de sodium, mais la réaction, pour être complète, demande plusieurs jours.

Le sel d'ammonium se présente sous forme d'une poudre jaunâtre, altérable si on la chauffe à 100°, très soluble dans l'eau en jaune foncé, à peu près insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, ainsi que dans les autres solvants usuels. Dissous dans l'eau et additionné, à froid, d'un excès de dinitro-2.4 phénylhydrazine en solution dans l'acide chlorhydrique $2n$, il donne, assez rapidement, une hydrazone F 190° (déc.) différant du composé que j'avais obtenu en oxydant par l'iode la dinitrophénylhydrazone, qui dérive de l'acide céto-2 thiol-3 propionique ⁽³⁾, par sa grande solubilité dans l'alcool froid et la teinte pourpre intense qu'elle prend en milieu alcalin. Sa composition centésimale montre de plus qu'une seule des fonctions cétoniques a réagi; c'est donc l'acide céto-2 dinitrophénylhydrazo-2' dithio-3.3' dipropionique,



On peut supposer qu'une des deux fonctions cétoniques du corps initial est énolée ⁽⁴⁾, mais une étude complète de cette question de structure serait très longue en raison du nombre des isomères possibles.

Comme on pouvait le prévoir d'après les propriétés que j'ai indiquées pour les acides α -cétoniques sulfurés en β , le dicéto-2.2' dithio-3.3' dipropionate d'ammonium est oxydé par l'iode en solution aqueuse, mais plus lentement

⁽²⁾ *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 146; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **14**, 1947, p. 109.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ Cf. J. PARROD, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 639.

que le thiol correspondant; parmi les produits finaux on trouve aussi une proportion importante d'acide sulfurique.

Lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, on voit se former peu à peu un précipité, qui, lavé avec l'ammoniaque étendu, laisse un résidu constitué probablement en majeure partie par du soufre. Sa solution aqueuse $n/100$, jaune clair, se colore de façon assez persistante en rouge sous l'influence du nitroprussiate de sodium et d'une goutte de soude, et en vert par le perchlore de fer; additionnée d'un sel ferreux puis d'ammoniaque, dans les conditions que j'ai indiquées pour d'autres acides cétoniques sulfurés (⁴), elle prend une teinte verdâtre.

En résumé j'ai décrit la préparation de sels d'un acide cétonique dérivé de la cystine, ainsi que leurs principales propriétés.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline du piasélénol.*

Note (¹) de M. VICTORIO LUZZATI, présentée par M. Charles Mauguin.

M. Louis Peyron (Institut Pasteur à Paris) nous a demandé d'étudier la structure cristalline du piasélénol, dont la formule chimique est représentée sur la figure ci-contre, en vue d'interpréter et de compléter les résultats qu'il a obtenus par d'autres méthodes et qu'il publiera prochainement.

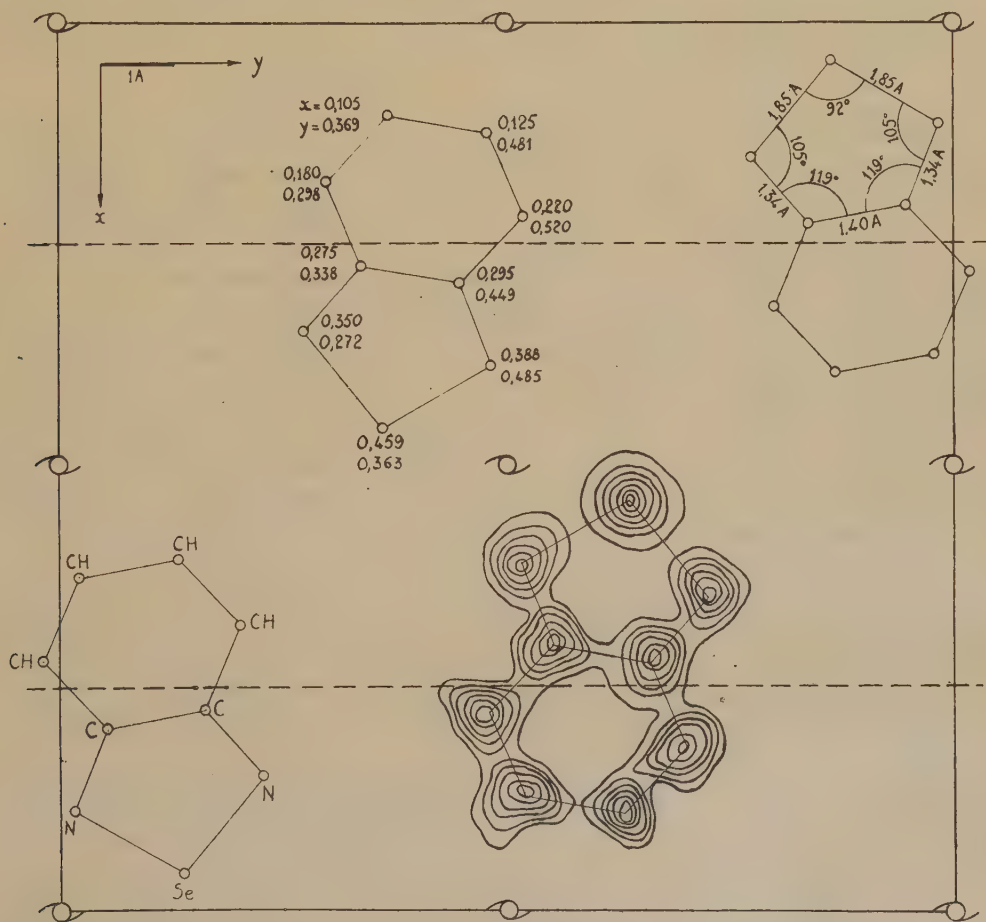
Par recristallisation du piasélénol dans un mélange alcool-eau, on a obtenu de fines aiguilles. Les cristaux ont une tension de vapeur importante à la température ordinaire; pour éviter l'évaporation du cristal pendant les temps de pose prolongée, on l'a enrobé d'une mince couche de gomme laque. Au moyen de diagrammes de cristal oscillant et de diagrammes de Weissenberg, (rayonnement $\text{CuK}\alpha$), on a déterminé les caractéristiques suivantes: Système orthorhombique — paramètres: $a = 12,50 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b = 12,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $c = 3,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (axe de l'aiguille). La maille élémentaire contient 4 molécules (densité calculée: 1,96; densité observée: 1,8 environ). Extinctions systématiques: hkl et hko présents pour tous les ordres; okl présents seulement pour $k + l = 2n$; hol présents seulement pour $h = 2n$. Cet ensemble d'extinctions conduit aux groupes Pnam (D_{2h}^{16}) et Pna (C_{2v}^9). Dans le cas de Pnam les molécules, n'étant qu'au nombre de quatre, devraient être placées dans les plans de symétrie: les intensités des taches observées ne vérifiant pas cette hypothèse, le groupe se trouve être C_{2v}^9 .

On a utilisé, pour la mesure de l'intensité des taches, la technique des films multiples (²). Les intensités ont été évaluées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités, et corrigées du facteur de polarisation-et du facteur de Cox

(¹) Séance du 16 février 1948.

(²) ROBERTSON, *Journ. Sc. Instrum.*, 20, 1943, p. 175.

et Shaw⁽³⁾. On a ainsi mesuré l'intensité de 135 taches hko , 80 $hk1$ et 71 $hk2$. La projection de Patterson $P(xy)$ a donné directement les positions des atomes Se. En partant de celles-ci, on a déterminé les phases des taches hko (qui sont égales à 0 ou π) par approximations successives. On a calculé ensuite la projection de la densité électronique $\rho(xy)$ par une synthèse de Fourier. Les séries de Patterson et de Fourier ont été calculées par la méthode de Beevers et Lipson⁽⁴⁾. Les coordonnées x et y des atomes ont été déterminées sur la projection $\rho(xy)$, en admettant que l'hexagone benzénique est plan, régulier, et de côté 1,40 Å. Les coordonnées z ont été déterminées par la méthode d'essai et erreur: ce procédé n'est pas très précis, en raison de la présence de Se, dont



le pouvoir réflecteur est beaucoup plus grand que celui des autres atomes. Néanmoins on peut affirmer que la molécule présente un plan de symétrie, perpendiculaire au plan xOy , et que tous les atomes se trouvent dans un même

(3) WARREN et FANKUCHEN, *Rev. Sc. Instrum.*, **12**, 1941, p. 90.

(4) *Phil. Mag.*, **17**, 1934, p. 855.

plan ou s'en écartent très peu ($0,2 \text{ \AA}$ au maximum). Ce plan fait un angle de $29^\circ (\pm 4^\circ)$ avec le plan xOy .

La figure ci-jointe représente la maille élémentaire et contient les caractéristiques plus importantes de la structure et les courbes $\rho(xy) = \text{const}$.

Observations. — Les courbes représentées dans la figure ne respectent pas les valeurs des densités électroniques relatives aux différents atomes. On a dessiné 6 courbes pour chaque atome entre $\rho = 0$ et ρ_{max} . L'intervalle entre deux courbes est $\rho_{\text{max}}/7$.

Les erreurs sont $\varepsilon = \pm 0,08 \text{ \AA}$ dans les distances $\text{Se} - \text{N}$ et $\text{C} - \text{N}$, et $\varepsilon = \pm 2^\circ$ dans les angles.

Les distances et les angles indiqués dans la figure pour l'hétérocycle sont ceux qui ont été mesurés dans l'espace.

Océanographie Physique. — *Détermination du coefficient de pureté de la Méditerranée au large de Banyuls-sur-Mer.* Note de M. et M^{me} **ROBERT DARMOIS**, présentée par M. Jean Cabannes.

Après les déterminations faites à Monaco ⁽¹⁾ ⁽²⁾, nous avons entrepris une étude analogue dans la région de Banyuls-sur-Mer.

A bord du bateau du Laboratoire de Biologie Marine de Banyuls, nous avons effectué 24 prélèvements à l'aide d'une bouteille Knudsen à messenger munie d'un thermomètre à renversement Negretti et Zamba. Les salinités ont été déterminées par la méthode de Knudsen à partir d'eau normale de Copenhague. Pour les mesures viscosimétriques, on a utilisé l'ultrathermostat et les viscosimètres hélicoïdaux précédemment décrits ⁽³⁾. Toutes les mesures ont été effectuées à 20° .

Le tableau donne, pour chaque échantillon étudié, la position de la station correspondante, la profondeur P en mètres, la température *in situ* t , la salinité S , la viscosité relative à 20° η/η_0 , la viscosité absolue à 20° η exprimée en centipoises, ainsi que le quotient η_s/S de la viscosité spécifique par la salinité.

Les salinités sont un peu plus faibles que celles mesurées au large de Monaco en septembre dernier et sont très voisines pour les différentes stations.

Pour l'interprétation des mesures viscosimétriques, nous avons déjà montré ⁽²⁾ qu'il est intéressant d'examiner la quantité η_s/S que nous adoptons comme coefficient de pureté d'une eau de mer, ce nombre devant varier de manière très appréciable si la quantité de matières organiques en solution vient à changer. Pour la région de Banyuls, nous obtenons des valeurs très voisines

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1081.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1167.

⁽³⁾ R. DARMOIS, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 678.

Numéro de la station et date.	Position de la station.	Numéro du prélève- ment.	P.	t.	S.	$\frac{\eta}{\eta_0}$	η	$\left(\frac{\eta_s}{S}\right) \cdot 10^3$
1 27 déc. 1947.	42 30' 45" N	1	5	12,5	37,86	1,0801	1,089	2,116
	3 12 03 E	2	50	12,4	37,94	1,0798	1,088	2,103
2 27 »	42 30 10 N	3	5	12,6	38,03	1,0812	1,090	2,135
	3 12 47 E	4	50	12,5	37,99	1,0801	1,089	2,108
3 27 »	42 29 31 N	5	5	12,5	37,86	1,0784	1,087	2,071
	3 11 28 E	6	50	12,5	37,86	1,0797	1,088	2,105
4 27 »	42 28 44 N	7	9	12,4	37,86	1,0805	1,089	2,126
	3 09 20 E							
5 29 »	42 31 02 N	8	43	11,8	37,97	1,0797	1,088	2,099
	3 09 43 E	9	5	12,0	37,94	1,0809	1,090	2,132
6 29 »	42 31 31 N	10	50	11,8	37,75	1,0808	1,089	2,140
	3 08 39 E	11	5	12,2	37,99	1,0800	1,089	2,106
7 29 »	42 31 21 N	12	50	11,8	37,75	1,0796	1,088	2,109
	3 09 47 E							
8 29 »	42 30 09 N	13	37	12,0	37,94	1,0804	1,089	2,119
	3 09 32 E	14	5	12,0	37,97	1,0806	1,089	2,123
9 2 janv. 1948.	42 29 15 N	15	50	12,1	37,84	1,0797	1,088	2,106
	3 10 51 E	16	1	12,6	37,94	1,0802	1,089	2,114
10 2 »	42 28 16 N	17	50	12,0	37,84	1,0801	1,089	2,117
	3 11 37 E	18	1	12,9	37,94	1,0816	1,090	2,151
11 3 »	42 31 01 N	19	50	12,1	37,94	1,0798	1,088	2,103
	3 11 56 E	20	1	12,6	37,99	1,0801	1,089	2,108
12 3 »	42 30 53 N	21	50	12,1	37,90	1,0808	1,089	2,132
	3 12 55 E	22	1	12,8	37,97	1,0807	1,089	2,125
13 3 »	42 30 15 N	23	50	12,2	37,83	1,0796	1,088	2,104
	3 12 18 E	24	1	12,8	37,95	1,0809	1,090	2,132

de ce quotient. La valeur moyenne de $(\eta_s/S) 10^3$ est de 2,116 à 20°. La moyenne des écarts présentés autour de cette valeur par les différentes eaux étudiées est de 0,015. Pour les eaux de la région de Monaco, on avait obtenu une valeur moyenne de 2,181 à 28° avec un écart moyen de 0,013 autour de ce nombre. L'ensemble des mesures ayant été fait à 28° à Monaco et à 20° à Banyuls, nous avons utilisé les résultats d'une étude relative à l'influence de la température sur la viscosité de deux de nos échantillons de Monaco. Nous avons trouvé une diminution de 0,063 pour $(\eta_s/S) 10^3$ lorsque l'on passe de 28 à 20°. En admettant une différence du même ordre pour tous les échantillons, on doit donc avoir à 20° une valeur moyenne de 2,118 pour les eaux de Monaco. Cette valeur est si peu différente de celle obtenue à Banyuls que l'on peut dire que les eaux des deux régions ont les mêmes propriétés viscosimétriques.

Comme à Monaco, les faibles variations du coefficient de pureté sont certainement dues à de légers changements de la teneur en matières organiques dissoutes dans l'eau de mer. Cette teneur est d'ailleurs très faible et reste la même dans les zones de courants. D'autre part, il est intéressant de remarquer

que le prélèvement n° 7, spécialement effectué près du Cap l'Abcille dans une zone d'agglomération de *Posidonia* et après un brassage des eaux dû à une tempête de quinze jours, ne donne pas pour le coefficient de pureté une valeur s'écartant des autres déterminations, et que l'eau correspondante ne contient donc pas en solution plus de matières organiques qu'ailleurs. Il serait intéressant de déterminer le quotient η_s/S dans certaines régions de l'Atlantique, plus riches en matières organiques, et de comparer les résultats à ceux que nous avons obtenus en Méditerranée.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Épuisement des réserves glucidiques de fragments de tubercules de Topinambour cultivés in vitro sur milieux dépourvus de sucres : influence de l'acide indole-3 acétique.* Note ⁽¹⁾ de M. **ANDRÉ GORIS**, présentée par M. René Souèges.

Nous avons déjà étudié l'influence qu'exerce l'acide indole-3 acétique sur l'épuisement des glucides de fragments de tubercules de Carotte cultivés *in vitro* sur des milieux dépourvus de sucres ⁽²⁾; les tissus du tubercule de Topinambour étant plus sensibles que ceux de Carotte à l'action de cette substance excitofomatrice, nous avons repris l'étude précédente avec ce nouveau matériel.

R. Gautheret ⁽³⁾ a montré que des fragments de tissus de tubercules de Topinambour ne prolifèrent, en automne et en hiver, que sur des milieux renfermant de l'hétéro-auxine, alors que, au printemps, l'apport exogène d'acide indole-3 acétique n'est pas indispensable pour que les néoformations apparaissent; il ne fait qu'intensifier la prolifération. Nous avons donc réalisé nos expériences au mois de décembre, époque à laquelle les tissus présentent leur plus grande sensibilité à l'hétéro-auxine. Ces essais ont été effectués sur milieux constitués par une solution de Knop diluée de moitié, contenant de l'aneurine (10^{-6}), du chlorhydrate de cystéine (10^{-5}), solidifiée par 1,2 % de gélose; trois séries d'expériences furent réalisées avec ce milieu additionné de 10^{-5} , 10^{-6} et 10^{-8} d'acide indole-3 acétique; une quatrième fut faite sans cette substance. Les cultures furent maintenues à l'obscurité et à une température de 20°. Au bout de 24 heures, 2, 4, 8, 16 jours, etc., nous avons prélevé dans chaque série 12 fragments; une petite portion de ceux-ci fut desséchée à 100° pour déterminer la teneur en eau et le reste fut épuisé par l'eau bouillante afin d'en extraire les glucides. Les résultats des dosages des sucres totaux rapportés à une masse initiale de 100^g de tissu sec ⁽⁴⁾ sont résumés par le graphique ci-contre.

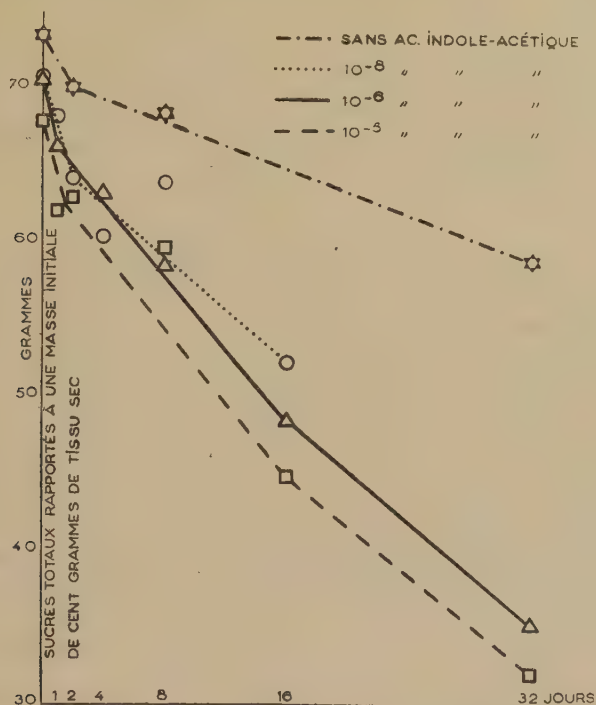
⁽¹⁾ Séance du 23 février 1948.

⁽²⁾ *C. R. Soc. Biol.*, séance du 22 novembre 1947.

⁽³⁾ *Rev. Cytol. et Cytophys. vég.*, 6, 1943, p. 85.

⁽⁴⁾ **ANDRÉ GORIS**, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 13 décembre 1947.

Les courbes d'épuisement des glucides ressemblent à celles qu'on a obtenues avec les tubercules de Carotte, c'est-à-dire que l'on observe une chute rapide



dans les tout premiers jours s'atténuant avec le temps. Comme dans le cas de la Carotte (⁵), on peut admettre que l'utilisation brusque des sucres que l'on constate pendant les premiers jours est due, pour une part, à la réaction au traumatisme. M. Lachaux (⁶) a établi en effet que le traumatisme provoque une augmentation considérable de la respiration pendant 3 ou 4 jours, respiration qui se fait aux dépens des glucides.

L'examen comparé des courbes montre, en outre, que l'acide indole-3 acétique exalte nettement la disparition des sucres et d'une manière d'autant plus importante que sa concentration est plus forte; toutefois, la vitesse d'épuisement des glucides est la même pour les cultures sur milieux renfermant 10^{-6} et 10^{-5} d'hétéro-auxine, ce qui amène à conclure que l'influence de cette substance n'est fonction de sa concentration que pour des doses inférieures à un taux limite. Cette action de l'acide indole-3 acétique sur l'épuisement des sucres doit résulter de deux processus :

1° Une action directe de cette substance sur la respiration. M. Lachaux (⁷)

(⁵) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 105.

(⁶) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 218.

(⁷) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 244.

a en effet montré que la respiration normale de base est augmentée chez le Topinambour par la présence d'acide indole-3 acétique et dans une proportion indépendante de la concentration pour des taux inférieurs ou égaux à 10^{-5} ;

2° Une action indirecte résultant de l'excitation de la prolifération des tissus provoquée par l'hétéro-auxine, ainsi que le confirme l'examen de l'aspect des cultures : en l'absence de la substance excitoformatrice, la prolifération a été insignifiante ; en sa présence les néoformations ont été abondantes, sensiblement égales pour les concentrations de 10^{-6} et 10^{-5} , légèrement plus faibles pour le taux de 10^{-8} .

En conclusion, la vitesse d'épuisement des glucides de fragments de tubercules de Topinambour maintenus sur milieux dépourvus de sucres est en relation avec l'intensité de la prolifération des tissus. La présence d'acide indole-3 acétique dans les milieux de culture favorise la disparition des réserves sucrées de deux manières : 1° par une action directe sur la respiration, action qui reste indépendante de la concentration en hétéro-auxine pour des valeurs comprises entre 10^{-8} et 10^{-5} .

2° Par une action indirecte résultant de l'excitation de la multiplication cellulaire, action dont l'intensité est fonction de la concentration en substance excitoformatrice jusqu'à un certain taux inférieur ou au plus égal à 10^{-6} .

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le caractère tumoral des tissus de Scorsonère ayant subi le phénomène d'accoutumance aux hétéro-auxines.* Note de MM. GUY CAMUS et ROGER GAUTHERET, présentée par M. Joseph Magrou.

Les recherches de l'un de nous ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ont montré qu'en soumettant des tissus végétaux à un traitement prolongé par des hétéro-auxines, ils subissent des modifications permanentes de leurs propriétés morphologiques et physiologiques. Ils deviennent translucides et friables alors que les tissus normaux sont opaques et compacts. Ils acquièrent la faculté de proliférer indéfiniment sur un milieu dépourvu d'hétéro-auxine, même si les tissus normaux correspondants ne peuvent s'accroître qu'en présence d'une substance de ce type. Enfin, ils cessent d'être sensibles à l'action excitoformatrice des hétéro-auxines tandis que les tissus normaux réagissent vivement à l'égard de ces substances. Cette dernière modification représente donc une sorte d'accoutumance aux hétéro-auxines.

Des travaux ultérieurs réalisés par White et Braun ⁽³⁾, puis par Riker et

⁽¹⁾ R. J. GAUTHERET, *Hétéro-auxines et cultures de tissus végétaux* (Bull. Soc. Chim. Biol. 22, 1942, p. 13-47).

⁽²⁾ R. J. GAUTHERET, *Comparaison entre l'action de l'acide indol-acétique et celle du Phytomonas tumefaciens sur la croissance des tissus végétaux* (C. R. Soc. Biol., 140, 1946, p. 169-171).

⁽³⁾ *A cancerous neoplasm of plants; autonomous Bacteria-free Crown-Gall tissue* (Cancer Research, 2, 1942, p. 597-617).

Hildebrandt (⁴), par de Ropp (⁵) et enfin par l'un de nous (⁶) (⁷), ont établi par la suite que les tissus des tumeurs provoquées par le *Phytoplasma tumefaciens* (Crown-Gall) présentent en culture des caractères analogues à ceux des tissus accoutumés aux hétéro-auxines. Ils sont en effet friables et translucides, capables de proliférer indéfiniment en l'absence d'hétéro-auxine et insensibles enfin à l'action excito-formatrice des substances de ce type.

White et Braun (³) ont constaté que ces cultures de tissus de Crown-Gall sont dépourvues de la Bactérie spécifique, mais possèdent néanmoins un caractère tumoral, car en les greffant sur une plante normale, ils sont le point de départ de volumineux néoplasmes.

Il nous a paru intéressant de rechercher si les tissus ayant manifesté le phénomène d'accoutumance possèdent, eux aussi, un caractère tumoral. Nos expériences ont porté sur la Scorsonère dont il est possible de cultiver des tissus normaux, des tissus de Crown-Gall et des tissus accoutumés (⁷).

En nous servant de la technique mise au point par l'un de nous (⁸), nous avons greffé sur des tronçons de racines de Scorsonère des fragments de tissus provenant de ces trois types de cultures. Les explantats ainsi greffés ont été transportés dans un milieu nutritif dépourvu d'hétéro-auxine afin d'éviter tout facteur externe susceptible d'exciter la prolifération. Nous avons constaté que les greffons constitués par les fragments de colonies de Crown-Gall ou de tissus accoutumés se sont accrus d'une manière exubérante pour donner des sortes de tumeurs, tandis que les fragments de colonies normales n'ont proliféré que d'une manière insignifiante en cicatrisant simplement leurs surfaces de section.

En résumé, nos expériences ont établi que les tissus de Scorsonère ayant subi le phénomène d'accoutumance aux hétéro-auxines sont capables, comme les tissus de Crown-Gall, de proliférer sans frein aux dépens des substances contenues dans les tissus normaux. Ils présentent donc des propriétés tumorales et l'on peut affirmer par conséquent que le phénomène d'accoutumance aux hétéro-auxines est une véritable transformation tumorale obtenue par voie chimique.

(⁴) *Influence of some natural and synthetic growth substances on growth in vitro of excised Tobacco and Sunflower tissue culture* (Amer. Jour. Bot., 33, 1946, p. 836).

(⁵) *The response of normal plant tissue and of Crown-Gall tumor tissue to synthetic growth hormones* (Amer. Jour. Bot., 34, 1947, p. 53-62).

(⁶) R.-J. GAUTHERET, *Action de l'acide indol-acétique sur le développement des tissus normaux et des tissus de Crown-Gall de Topinambour cultivés in vitro* (Comptes rendus, 224, 1947, p. 1728-1730).

(⁷) R.-J. GAUTHERET, *Sur la culture de trois types de tissus de Scorsonère : tissus normaux, tissus de Crown-Gall, et tissus accoutumés à l'hétéro-auxine* (Comptes rendus, 226, 1948, p. 270-271).

(⁸) G. CAMUS, *Sur le greffage de bourgeons d'Endive sur des fragments de tissus cultivés in vitro* (C. R. Soc. Biol., 137, 1943, p. 184-185).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phytohormones et inhibition de la croissance des organes végétaux attaqués par des Aphides*. Note de M. FRANÇOIS NYSTÉRAKIS, présentée par M. Joseph Magrou.

Dans les relations entre un végétal et l'Insecte qui le parasite, on a retenu surtout l'action que celui-ci exerce sur la morphologie, tant externe qu'interne, de la région parasitée, et les Auteurs ont admis que les désordres produits étaient dus à la production par l'Insecte d'une substance, dont la nature n'était pas déterminée. Quant à l'inhibition de la croissance des organes et souvent à l'orientation des tiges des plantes attaquées, on pensait qu'elles étaient la résultante de la nutrition de l'Insecte aux dépens de son hôte.

Dans des travaux antérieurs ⁽¹⁾ nous avons précisé l'apparition des symptômes des Vignes rabougries en faisant intervenir les hormones de croissance. Nous avons, en outre, indiqué que *Phylloxera vitifolii*, *Pemphigus filaginis* et *P. bursarius* sécrètent de l'acide indol- β -acétique, qui déterminerait la formation des cécidies sur la Vigne et le Peuplier. Nous avons constaté qu'un très petit nombre de Pucerons ou d'Acariens étaient capables d'inhiber très fortement la croissance des organes envahis appartenant, cependant, à des arbres très vigoureux. La présence de l'hétéro-auxine dans le corps de ces animaux permettait de supposer que cette inhibition pourrait être due à l'action de fortes doses de cette substance.

Le 15 avril 1947, nous avons, de nouveau, extrait de jeunes *Anuraphis helichrysi* Kalt. de l'acide indol- β -acétique (10^{-1} à 10^{-5} du poids frais).

Le 10 avril 1947, nous avons déposé sur des tiges de Prunier mesurant 5 cm de longueur 5 *Anuraphis* et nous avons comparé la croissance de ces tiges, du 10 avril au 15 mai, à celle de tiges identiques sans Pucerons.

	Longueur (en cm).	Poids (en g)	
		frais.	sec.
Tiges témoins.....	85	19,7	6,064
Tiges contaminées expérimentalement.....	3	0,1	0,035
Insectes (nombre).....	390	0,065	0,013

Nous avons observé, en outre, les faits suivants :

1° Des pulvérisations avec de faibles doses d'hétéro-auxine (10^{-8} à 10^{-7}) sur des tiges de Prunier attaquées par *Anuraphis* n'ont pas entraîné la reprise de la croissance ;

2° Des pâtes de lanoline, contenant de l'acide indol- β -acétique à des concentrations non physiologiques, appliquées à 10^m du point végétatif de tiges saines, provoquent l'inhibition de leur croissance ;

(1) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 54-56 et 222, 1946, p. 1133-1134 ; *C. R. Acad. Agriculture*, 32, 1946, p. 444-446.

3° En pulvérisant avec 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétate de sodium (0,5 " 00) des tiges saines, nous avons arrêté leur développement et provoqué parfois les mêmes désordres que l'Insecte;

4° Les tiges de Prunier se courbent parfois fortement si les feuilles insérées sur deux faces opposées hébergent un nombre différent d'Aphides. G. Nicolas et moi-même⁽²⁾ venons de relier les courbures des tiges d'*Artemisia vulgaris* dont les feuilles sont attaquées par *Cryptosiphum Artemisiæ* à la distribution inégale de l'acide indol- β -acétique sur les deux faces opposées de la tige.

Nos observations nous permettent de conclure :

1° L'inhibition de la croissance des tiges de Prunier, dont les feuilles sont attaquées par *Anuraphis helichrysi*, est due à l'action de doses élevées d'acide indol- β -acétique injectées par l'animal dans les tissus des feuilles, d'où il passe dans la tige ;

2° La forme particulière des feuilles et les désordres histologiques qu'elles présentent (accélération du fonctionnement du méristème secondaire, hypertrophies et hyperplasies du parenchyme voisin de la piqûre) sont aussi le résultat de l'action de la même substance⁽³⁾.

CHIMIE AGRICOLE. — *Fixation de l'arsenic par le carbonate de chaux*. Note⁽¹⁾ de MM. JEAN HÉBERT et PIERRE BOISCHOT, présentée par M. Albert Demolon.

Après avoir étudié le rôle de l'argile dans la fixation de l'arsenic⁽²⁾, nous précisons dans cette Note le processus de rétention de As_2O_5 par le carbonate de chaux.

I. *Seuil de précipitation de As_2O_5 par les sels de chaux*. — 20^{cm³} d'une solution 0,03 N de $CaCl_2$ sont additionnés d'eau de chaux pour l'amener à différents pH. On ajoute 25^{cm³} d'une solution d'arséniate de soude de titre variable. Après 15 minutes d'agitation, on dose As_2O_5 restant en solution :

pH	As_2O_5 restant en solution (mg/l) pour une quantité introduite de			
	100 mg/l	50 mg	25 mg	10 mg
9,3.....	100	50	25	10
9,5.....	63	33	25	10
9,7.....	40	23	23	10
11.....	17	16	20	10
12.....	12	11	13	10

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1238.

(3) Ni la vigueur de l'hôte, ni la fertilisation du sol n'empêchent l'apparition des symptômes; la courbure apparaît souvent, même si les Insectes se nourrissent uniquement sur les feuilles.

(1) Séance du 23 février 1948.

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1179-1181.

Les mêmes résultats ont été obtenus en partant d'un arséniate de chaux soluble.

Donc pour des solutions de titre inférieur à 100 mg/l, la précipitation ne s'observe que pour des pH élevés (9,5 et au-dessus), légèrement inférieur à la troisième fonction acide de AsO_4H_3 . La solubilité de l'arséniate de chaux formé au cours de cette précipitation est de l'ordre de $10^{\text{mg}}/100$.

Dans les essais suivants, pour éviter toute précipitation, nous avons opéré avec des suspensions de CO_3Ca précipité très fin, présentant un pH compris entre 8,1 et 8,5.

II. *Influence de la concentration en As_2O_5 .* — Dans 100^{cm³} d'eau distillée, nous introduisons des quantités fixes de CO_3Ca et de l'arséniate de chaux en quantité variable. Après une heure d'agitation, nous avons obtenu :

Pour 2 ^g CO ₃ Ca.						
As ₂ O ₅ introduit.	En mg.....	1,25	2,50	6,2	12,2	20,0
As ₂ O ₅ fixé.	{ En mg.....	0,63	1,25	2,9	5,1	8
	{ (%) introduits..	50	50	47	42	40
Pour 20 ^g CO ₃ Ca.						
As ₂ O ₅ introduit.	En mg.....	1,25	2,5	5,0	10,0	20,0
As ₂ O ₅ fixé.	{ En mg.....	1,18	2,34	4,60	9,36	18,88
	{ (%) introduits.....	94	93	94	93	94

1^o As_2O_5 fixé pour un même poids de CO_3Ca est sensiblement proportionnel aux quantités introduites. Cette proportionnalité n'est pas rigoureuse pour les fortes quantités d' As_2O_5 , comme si le calcaire fixait difficilement l'arsenic au delà d'une certaine limite.

2^o Pour un fort excès de CO_3Ca , la proportion d'arsenic fixée est toujours la même.

III. *Influence de la quantité de CO_3Ca .* — Dans 100^{cm³} d'eau 2^{mg},5 de As_2O_5 de l'arséniate de chaux sont mis en présence de quantités variables de CO_3Ca . Après agitation d'une heure, nous trouvons :

CO ₃ Ca introduit (g).....	0,25	0,5	1	2	4	10	
As ₂ O ₅ { fixé.	En mg.....	0,38	0,54	0,88	1,25	1,48	2,13
	% introduit.....	15	21	35	50	59	85
	Par g de CO ₃ Ca...	1,52	1,08	0,88	0,62	0,37	0,21

1^o De fortes quantités de calcaire fixent presque tout l'arséniate sans toutefois atteindre la totalité.

2^o Les petites quantités de CO_3Ca fixent relativement mieux l' As_2O_5 que les grandes.

IV. *Influence du rapport $\text{As}_2\text{O}_5/\text{CO}_3\text{Ca}$.* — La quantité de As_2O_5 fixée est d'autant plus grande que le rapport $\text{As}_2\text{O}_5/\text{CO}_3\text{Ca}$ est plus petit.

V. *Influence du temps.* — 1^{er} de CO_3Ca est agité pendant des temps variables dans 100^g d'eau en présence de 25^{mg} d' As_2O_5 de l'arséniate calcique.

Temps d'agitation.....	5 min	15 min	1 heure	24 heures
As_2O_5 fixé (en mg).....	9,2	10	14	14,6

La fixation quoique ayant une vitesse appréciable, n'est pas aussi rapide que dans le cas d'une précipitation.

VI. *Conclusions.* — 1^o La fixation de As_2O_5 par CO_3Ca n'est pas une combinaison, car dans ce cas un poids déterminé de calcaire fixerait une quantité constante d'arsenic et ce phénomène devrait être complet dans un temps relativement court.

2^o As_2O_5 fixé étant néanmoins fonction des quantités de calcaire et d'arséniate mis en expérience, il s'agit d'une adsorption, avec réversibilité du phénomène, la proportion d' As_2O_5 fixée en présence d'un excès de CO_3Ca étant constante quelle que soit la quantité d'arsenic introduite.

CHIMIE AGRICOLE. — *Rôle des cations échangeables dans l'adsorption d'anions par les argiles.* Note de MM. **GEORGES BARBIER** et **JEAN CHABANNES**, présentée par M. Albert Demolon.

La fixation des anions par les argiles est le plus souvent considérée comme la conséquence de leur liaison avec des cations non échangeables, Fe ou Al. La présente Note montre que les cations échangeables y contribuent, eux aussi, pour une large part.

Nous avons constaté qu'une kaolinite exempte de sesquioxides libres ne fixe pas trace de phosphates en milieu suffisamment acide, soit à un pH 3,0 environ, pour lequel elle est complètement privée de bases échangeables. Au fur et à mesure que l'on élève le pH par addition de chaux, et qu'en conséquence le calcium s'accumule sur l'argile, celle-ci, en règle générale, retient une quantité de plus en plus grande de phosphates :

15,14 kaolinite Ca neutre, en suspension aqueuse (vol. final 50^{cm³}) + quantités décroissantes SO_4H_2 ou croissantes $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4\text{Ca}$ 0,015N + 0,0152 milliék. ($\text{PO}_4\text{H}_3/3$) de phosphate calcique en solution ne devenant saturée en aucun cas — 1/2 heure d'agitation.

Millionièmes d'équivalents PO_4 fixés par la kaolinite.

pH.....	2,85	3,05	3,49	5,75	6,43	7,57	8,38	8,50
PO_4 fixé....	0	0,17	1,28	5,3	6,7	11,3	13,9	15,2

Cette action du pH est inverse de celle observable lors de la fixation d'anions par un hydroxyde ferrique ou aluminique. Nous-mêmes avons constaté qu'un hydrogel mixte de silice et d'hydroxyde ferrique retient les phosphates

en quantité d'autant plus petite que le pH est plus élevé (jusqu'à un point de rebroussement aigu correspondant à la saturation de la solution en phosphate calcique).

Si, dans l'expérience précédente sur kaolinite, on maintient le pH constant (7,4) en augmentant progressivement la concentration en phosphates, on obtient une courbe d'adsorption typique.

L'addition de bases monovalentes (K ou Na) à une kaolinite acide produit un effet semblable à celui de la chaux, quoique moins marqué, jusqu'à pH 6,2 environ, pour lequel l'adsorption des phosphates passe par un maximum, et au delà duquel elle décroît rapidement. Cette réduction de l'adsorption par alcalinisation peut se manifester même en milieu calcique, mais seulement entre des limites de pH assez rapprochées (de 6 à 8 environ) et si la solution est suffisamment diluée. D'après ces faits, il semble nécessaire d'admettre que l'accroissement du pH a un effet double : d'une part, il favorise l'adsorption d'anions en accumulant sur l'argile des cations qui les attirent; d'autre part, il l'entrave par enrichissement de la solution en anions OH, qui tendent à se substituer à d'autres anions dans l'argile. L'un ou l'autre de ces deux effets prédomine selon le pH et la nature du cation échangeable. Dans le même ordre d'idées, il est probable que les anions OH qui passent en solution lors de la fixation des phosphates (alcalinité d'échange) sont initialement liés aux cations échangeables de l'argile.

Une montmorillonite nous a donné qualitativement les mêmes résultats que la kaolinite; mais elle retient environ deux fois moins de phosphates qu'une quantité équivalente de kaolinite.

Dans le cas d'une argile contenant des sesquioxydes libres, l'adsorption des phosphates, après un court temps de contact, suit une courbe, en fonction du pH, presque superposée à celle de la kaolinite exempte de sesquioxydes. En conséquence, ceux-ci ne jouent qu'un rôle effacé dans la fixation rapide des phosphates par l'argile de sol considérée.

Quant aux sulfates, la kaolinite les retient notablement en milieu acide (pH 3,0 environ). La présence de cations échangeables n'est donc pas nécessaire pour que la kaolinite adsorbe des sulfates; ceux-ci, contrairement aux phosphates, semblent directement adsorbables par le réseau de la kaolinite. Au fur et à mesure que l'on élève le pH par addition de chaux, l'adsorption des sulfates décroît, puis augmente à nouveau fortement en milieu nettement basique (pH 11). Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux que nous avons signalés antérieurement dans le cas d'une argile de sol ⁽¹⁾.

Ajoutons que l'adsorption d'anions en liaison avec des cations échangeables ne se manifeste pas pour des micelles électronégatives quelconques : un gel

(¹) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 519.

silicique, des colloïdes humiques, à l'état calcique, n'adsorbent pas de phosphates ni de sulfates en solution non saturée, quel que soit le pH (le gel silicique, seulement un peu de sulfates en milieu fortement basique).

Conclusion. — Ces résultats confirment qu'une fraction importante des ions phosphoriques des sols extractibles par les acides minéraux dilués s'y trouve à l'état adsorbé en liaison avec des cations échangeables; mais, seuls, les cations échangeables retenus par des minéraux argileux proprement dits (cristallisés) interviennent dans le phénomène.

PHYSIOLOGIE. — *Le mécanisme physico-chimique de l'excitation sapide et la notion d'excitant indifférent.* Note de M. PIERRE GAVAUDAN, M^{lle} HÉLÈNE POUSSEL et M. MARCEL PAUL SCHUTZENBERGER, transmise par M. Robert Courrier.

Selon les hypothèses de Cohn (1) et d'Oertly et Myers (2), les molécules devraient leur sapidité à la présence de groupements sapophores actifs. Nos précédentes recherches sur l'application de la notion d'activité thermodynamique au mécanisme de la narcose et de la gustation (3) nous ont laissé entrevoir que ces hypothèses posaient mal le problème, parce qu'elles négligeaient de définir les conditions énergétiques du système solution sapide-récepteur cellulaire.

Une étude (4) portant sur 11 sucres, 6 substances organiques sucrées et 15 substances organiques amères, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° *Substances liposolubles amères ou sucrées.* — Des substances de constitutions très différentes provoquent les sensations d'amer (exemple: tétrachloréthane, éther éthylique, acétophénone, anisol) ou de sucré (exemple: tétrachloréthane, nitrobenzène, chloroforme, *p*-éthoxyphénylurée) pour des valeurs d'activité thermodynamique très voisines dans les deux cas, variant entre un et quelques centièmes. Ces substances s'accumulent dans les lipoides en vertu de leur coefficient de partage et de même que la narcose se produit à une valeur d'activité constante, l'excitation par ces narcotiques indifférents se produit également quand une activité et une fraction moléculaire critiques sont atteintes dans les lipoides cellulaires. Mais la valeur de la constante d'excitation doit

(1) *Die organischen Geschmackstoffe*, 1924.

(2) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 855.

(3) P. GAVAUDAN, M. DODE et H. POUSSEL, *Mémor. des Services chim. de l'État*, 31, 1944, p. 384-423 et 32, 1946, p. 388-409; P. GAVAUDAN, M. P. SCHUTZENBERGER et H. POUSSEL, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1525.

(4) Étude portant sur des données dues à divers auteurs et sur des essais personnels effectués isolément sur la zone antérieure de la langue pour le sucré et sur le V. lingual pour l'amer.

être nécessairement inférieure à celle de la narcose (0,06 molg/l). Comme l'activité est représentée par N/N_0 où N et N_0 sont les fractions moléculaires actuelle et saturante, les valeurs d'activité dans la narcose et l'excitation pourront être très voisines ou égales; il suffira que N_0 varie selon le récepteur cellulaire considéré.

2° *Substances hydrosolubles amères ou sucrées.* — Les valeurs d'activité et les concentrations en molg/l dans l'eau sont assez constantes pour des substances amères telles que l'urée, l'antipyrine, l'éthyluréthane, etc. L'activité varie beaucoup et inversement à la solubilité, pour des substances comme les sucres, mais les concentrations dans l'eau sont relativement constantes (0,02 à 0,12 molg/l). Tout se passe comme si l'excitation se déclenchait quand une certaine fraction moléculaire du corps dissous est atteinte dans un solvant cellulaire. L'excitation sapide ou amère se produirait quand une certaine fraction moléculaire (nombre de molécules dissoutes sur total des molécules du mélange) est présente dans un solvant cellulaire aqueux ou lipoidique dont l'activité est modifiée d'une façon constante. Pour chacune des deux sensations il existerait *deux voies d'excitation indifférente*, ce qui s'accorde avec les idées sur la structure mixte hydro-lipophile des couches limitantes cellulaires. L'existence de substances très différentes provoquant exclusivement l'une des deux sensations ou l'existence de substances bisapides (tétrachloréthane) agissant toutes à des valeurs d'activité très voisines ôtent beaucoup de valeur à la théorie des groupes sapophores. Ce sont des forces de van der Waals et non des réactions chimiques, qui, au moins dans un premier stade du phénomène, provoquent l'excitation. Mais l'action localisée à un type de récepteur pour certaines substances conduit à admettre que, les conditions énergétiques étant respectées, les configurations moléculaires règlent la perméabilité ou la solubilité dans les solvants cellulaires et concourent dans ce sens à déterminer la qualité sapide.

Enfin des substances comme l'acide picrique, par exemple, s'écartent de la règle précédente et sont amères à une valeur de l'ordre de 0,0001. Dans de semblables cas, il faut donc tenir compte de la réactivité chimique, de considérations cinétiques, ou encore de phénomènes de *pénétration* de films superficiels analogues à ceux décrits par Schulman (⁵). Ces phénomènes évoquent un ou des mécanismes d'action plus complexes que ceux mis en jeu par les excitants indifférents.

En résumé, la notion d'activité permet de distinguer deux groupes d'excitants sapides : les indifférents et les spécifiques.

(⁵) *Trans. Farad. Soc.*, 39, 1943, p. 412-417.

PHYSIOLOGIE DES SENSATIONS. — *Analyse d'odeurs complexes et homologues par fatigue*. Note⁽¹⁾ de M. JACQUES LE MAGNEN, présentée par M. Léon Binet.

Les diverses théories biophysiques de l'olfaction et, entre autres, celle de Dyson basée sur l'effet Raman et celle d'Enrensward basée sur la Mésomérie, ont tenté (sans y parvenir jusqu'à présent) de rendre compte par l'existence de facteurs physiques communs de la présence d'odeurs analogues chez des corps de structures chimiques différentes. Parmi ces corps, que l'on peut désigner du nom général d'*isosmomères*, nous avons étudié ceux qui provoquent les odeurs dites d'*amande*, les odeurs dites *camphrées* et celles dites de *musc*. Pour un spécialiste l'analogie subjective de ces odeurs n'est qu'approximative, et d'autre part la plupart d'entre elles apparaissent comme de qualité complexe, faisant supposer l'excitation simultanée par un même corps de différents types de récepteurs ou mécanismes de discrimination qualitative. Par fatigue de l'organe à ces différentes odeurs, bloquant ces mécanismes sensoriels inconnus de la détermination qualitative, nous avons pensé, d'une part, d'analyser physiologiquement ces odeurs subjectivement complexes et de déterminer, d'autre part, si ces odeurs sont réellement provoquées par la mise en jeu des mêmes mécanismes physiologiques, nécessitant, pour la confirmation d'une théorie de l'olfaction, la recherche chez les isosmomères de facteurs biophysiques communs.

Nous avons fatigué l'organe par inhalation de 10 minutes et contrôlé ensuite les sensibilités sur des solutions échelonnées en intensité par tâtonnement, volatilissant l'odorivecteur de façon suffisamment constante dans le temps.

Résultats. — 1^o Odeurs d'amandes : *a*. Odeur de la benzaldéhyde : subjectivement on peut analyser l'odeur en deux qualités différentes : une odeur douce d'amande et une partie amère désagréable. Après fatigue au benzonitrile (autre odeur dite d'amande), les trois échelons inférieurs de benzaldéhyde sont devenus insensibles. L'odeur des trois échelons supérieurs est méconnaissable et rappelle très nettement l'odeur du safrol. Après fatigue simultanée par le benzonitrile et le safrol, les trois échelons inférieurs sont également annulés ; les odeurs des trois échelons supérieurs n'ont plus ni la qualité initiale, ni celle du safrol. La partie amère de l'odeur initiale subsiste seule, violente et très désagréable, rappelant l'odeur de l'indole. Après fatigue simultanée au safrol et à l'indole, les trois échelons inférieurs restent légèrement sensibles avec une odeur benzénique très différente de l'odeur initiale. On retrouve cette odeur initiale chez les trois échelons supérieurs, mais sensiblement modifiée par la disparition de la nuance d'amertume. Après fatigue à l'acétophénone (autre odeur d'amande), les trois échelons supérieurs seuls sentent une odeur spécifique, odeur encore différente de celle constatée après fatigue au safrol et au benzonitrile.

(¹) Séance du 23 février 1947.

b. Les expériences inverses sur l'odeur de benzonitrile et d'acétophénone permettent de constater, comme dans l'odeur de benzaldéhyde : d'une part, des transformations diverses de l'odeur par fatigue à l'aide des isosmomères et, d'autre part, une disparition seulement partielle de l'excitabilité (*cosaturation* partielle).

2° *Odeurs camphrées*. — Par fatigue à l'hexachloréthane qui provoque une odeur dite camphrée, on diminue peu la sensibilité des odeurs du camphre et du bornéol. Mais cette même fatigue fait apparaître chez les deux corps, à partir du second échelon inférieur, une odeur fortement épicée, très différente de l'odeur initiale. Le bornéol fait apparaître au contraire et de même façon chez le camphre et l'hexachloréthane une odeur anisée. La *cosaturation* est nettement plus importante entre le bornéol et le camphre, qu'entre ces deux corps et l'hexachloréthane.

3° *Odeurs de musc*. — Par fatigue réciproque aux odeurs musquées d'une lactone macrocyclique (exaltolide) et d'une cétone de carbure benzénique nitré, on constate une indépendance presque complète des deux fatigues (*cosaturation* nulle). Ceci confirme les observations signalées d'anosmies partielles à l'odeur de musc des corps macrocycliques laissant subsister la sensibilité à l'odeur de musc nitré.

Conclusion. — Ces faits autorisent les conclusions suivantes :

1° L'identité subjective de l'odeur, qui fait considérer les corps étudiés comme des isosmomères, ne correspond pas à une identité de mécanisme sensoriel. Les odeurs de ces corps, et en particulier celles des corps à odeur d'amande et à odeur camphrée, semble faire intervenir un grand nombre de systèmes récepteurs associés. Certains d'entre eux seulement leur seraient communs, déterminant la qualité dominante de l'odeur et entraînant la ressemblance subjective. Le blocage par fatigues réciproques de cette dominante commune permet de révéler dans ces odeurs d'autres composantes extrêmement variées et différentes pour les divers corps.

2° Dans le cas des muscs, malgré une grande analogie subjective, les systèmes récepteurs paraissent indépendants pour les deux types de corps expérimentés.

La différence de spectre Raman ou l'absence de mésomérie des isosmomères ne peut donc être invoquée de façon décisive à l'encontre des théories faisant appel à ces facteurs moléculaires dans le déterminisme qualitatif.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'appétit glucidique du Rat au cours du diabète alloxanique. Action de l'insuline et de l'extrait anté-hypophysaire*. Note de M. ANDRÉ SOULAIRAC, présentée par M. Maurice Caulléry.

L'alloxane détermine, chez le Rat, un tableau de diabète pancréatique tout à fait typique : l'animal présente de l'hyperglycémie et de la glycosurie, il

devient polydipsique et polyphagique et néanmoins maigrit considérablement. Les lésions histologiques prédominent dans les îlots de Langerhans du pancréas, où l'on constate la disparition à peu près totale des cellules β .

Il était intéressant de rechercher si le diabète alloxanique provoquait des modifications qualitatives de l'appétit, et, en particulier, s'il existait des modifications de l'appétit pour les glucides. Dans un travail antérieur ⁽¹⁾ j'ai rapporté, qu'après une période de début, qui correspond à l'administration de l'alloxane, et où l'on constate une diminution de la consommation du glucose, les rats montrent ensuite un accroissement important de cette consommation. A la fin de l'expérience, après plus d'un mois d'un état diabétique sévère, les animaux arrivent même à prendre une alimentation glucidique presque exclusive, malgré leur forte hyperglycémie et leur glycosurie permanente. Ces faits sont en désaccord avec les résultats de Richter, Schmidt et Malone ⁽²⁾ sur le Rat, après pancréatectomie chirurgicale sub-totale. Ces auteurs constatent, dans leurs expériences, une diminution de l'appétit glucidique. Il est vraisemblable que ces différences sont dues au fait que l'alloxane détruit *électivement* le tissu langerhansien, sans léser le tissu pancréatique acineux, et permet ainsi une activité pancréatique externe normale.

Si, à des rats ainsi diabétiques, et à consommation glucidique élevée, on administre de l'insuline (sous la forme d'insuline-protamine-zinc), on observe immédiatement une chute de la consommation du glucose, qui revient à son taux normal, antérieur au diabète, ou légèrement inférieur. L'arrêt de l'insuline est suivi aussitôt d'une réascension de la consommation de glucose et une nouvelle administration d'insuline ramène la consommation à la normale. L'insuline par ailleurs, détermine, chez les animaux ainsi traités, une diminution très notable de la glycosurie et de l'hyperglycémie.

D'autre part, quand on administre aux rats alloxaniques un extrait d'hypophyse antérieure, on observe, dans les jours qui suivent, une augmentation encore plus importante de la consommation du glucose, qui se maintient élevée plusieurs jours après l'arrêt des injections.

Ces résultats permettent ainsi de constater combien l'appétit du glucose suit fidèlement les perturbations endocriniennes expérimentalement provoquées. Deux faits importants sont à souligner, l'un en rapport avec l'intoxication alloxanique, l'autre en rapport avec la régulation endocrinienne de l'appétit glucidique.

1^o Le comportement alimentaire de l'animal rendu diabétique par l'alloxane montre que cet état diabétique est insulino-sensible et qu'il est donc logique d'admettre que la lésion responsable, provoquée par l'alloxane, est bien

⁽¹⁾ *Bull. biolog. France-Belgique*, **81**, 1947, p. 273-432.

⁽²⁾ *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, **76**, 1945, p. 192-219.

langerhansienne. L'action de l'hypophyse antérieure confirme les résultats de Houssay et de ses collaborateurs sur l'action diabétogène de cette glande.

2° Il est également nécessaire d'insister sur les modalités particulières de ces variations alimentaires. Nous avons ici une preuve directe d'une induction hormonale du comportement alimentaire pour les glucides. La destruction des cellules β du pancréas insulaire provoque une modification de l'appétit, qui est supprimée par l'administration de l'hormone déficiente. D'autre part, l'extrait antéhypophysaire, hormone connue pour ses propriétés diabétogènes, exagère encore la modification alimentaire produite par l'état diabétique. Dans ces conditions, l'appétit de l'animal est bien lié à un mécanisme physiologique, primitivement endocrinien, et il ne semble pas qu'on puisse faire intervenir, chez l'animal, un simple mécanisme d'expérience acquise ou d'essais et d'erreurs.

ÉCOLOGIE DES INSECTES. — *Remarques sur le comportement des adultes d'Agriotes (Col. Elateridæ).* Note de M. JACQUES D'AGUILAR, présentée par M. Émile Roubaud.

Les larves souterraines d'*Agriotes* nuisibles (*A. lineatus* L., *A. obscurus* L., *A. sputator* L.) ont fait l'objet de nombreuses études détaillées; par contre, peu de précisions ont été apportées sur la biologie des formes parfaites de ces insectes. On savait, en ce qui concerne le comportement, que les adultes de ces espèces se rencontrent rarement le jour à la surface du sol et seulement sous des abris ⁽¹⁾.

Des travaux faits, en 1947, en une région où les Elaterides sont nombreux dans les cultures, à Pleyber-Christ (Finistère), nous ont conduit à une série de constatations sur les espèces précitées.

Les premiers essais d'observations nocturnes ⁽²⁾ ont montré que l'activité des insectes parfaits était nettement perturbée par la lumière blanche artificielle; par contre, en lumière rouge, leur comportement nocturne peut être beaucoup mieux observé.

Entre 21^h et 1^h (heure solaire), par temps doux (11° C. en moyenne), de forte hygrométrie (90 à 93 %), nous avons vu, du 10 avril au 18 juin, les adultes en activité sur des graminées cultivées : Avoine, Orge. Les individus se déplaçaient lentement et s'immobilisaient parfois pour mâchonner la pointe des jeunes feuilles.

Malgré l'observation de plusieurs centaines d'adultes, nous n'avons jamais vu

⁽¹⁾ A. BALACHOWSKY et L. MESNIL, *Les insectes nuisibles aux plantes cultivées*, 1, 1935, p. 757-759, et M. COHEN, *Ann. appl. biol.*, 29, 1942, p. 181-196.

⁽²⁾ Certaines espèces d'Elaterides ont été signalées comme nocturnes. A. Kh. IABLOKOFF, *Éthologie de quelques Elaterides du Massif de Fontainebleau (Mém. Mus. Nat. Hist. Nat., 18, 1943, p. 81-160).*

d'accouplements dans la nature. Par contre, particulièrement la nuit, nous les avons notés dans des cristallisoirs qui contenaient 500 à 600 insectes groupés.

Pendant le jour, si les adultes demeurent, en général, immobiles sous les mottes de terre ou les abris, ils peuvent, toutefois, effectuer des déplacements importants (plusieurs mètres) et généralisés, pendant des journées chaudes ou orageuses.

Nous n'avons observé aucun vol chez les espèces étudiées, alors que les formes parfaites présentent des ailes normalement développées. Ce fait confirme les notes de la plupart des observateurs et mérite d'être comparé aux vols de certains autres *Elateridæ* parfois nuisibles, comme *Athous hæmorrhoidalis* F.

Si l'on n'a jamais signalé de cultures plus spécialement recherchées par les adultes, de nombreux auteurs ont indiqué la concentration de ceux-ci sous certains *pièges*, tels que des bottillons formés de tiges feuillées de Trèfle, Luzerne, Haricot.

Au cours de l'étude détaillée sur les tactismes de l'insecte, nous avons noté, dans un champ d'environ un hectare, les récoltes totales en adultes faites au cours de 8 relevés s'échelonnant entre les 8 et 26 mai 1947, sous 6 groupes formés de : Trèfle fraîchement coupé renouvelé à chaque relevé ; Trèfle coupé depuis 5 jours, séché à l'air libre et non renouvelé ; planchette constituant un simple refuge. La concentration des Insectes parfaits est la suivante :

	Trèfle		Planchettes
	fraîchement coupé.	coupé depuis 5 jours.	
<i>A. obscurus</i> L.....	122 ind.	325 ind.	21 ind.
<i>A. sputator</i> L.....	90 -	101 -	2 -
<i>A. lineatus</i> L.....	62 -	100 -	4 -

Ce tableau fait ressortir de grandes différences de groupement, que nous attribuons à des stimuli de natures et de degrés divers. Cependant, on obtient vers le 15^e jour une inversion d'attraction entre Trèfle frais et Trèfle coupé depuis 5 jours et laissé en place.

En disposant, alors, dans des plantations de Pomme de terre, Avoine, Orge, Trèfle, une série de bottillons de Trèfle frais laissés sur le sol et sous lesquels, tous les 2 ou 3 jours, au matin, on prélève les insectes groupés pendant la nuit, nous avons reconnu les faits suivants :

Le maximum de captures n'a pas lieu dès les premiers jours après la coupe, mais le huitième jour pour *A. obscurus*, le dixième jour pour *A. sputator*, du sixième au dixième jour pour *A. lineatus*, selon la nature des plantations où l'on opère.

Pour les trois espèces, l'étude des courbes de captures montre toujours un maximum correspondant à un certain état de vieillissement du trèfle coupé,

puis une chute très rapide avec un ou deux nouveaux sommets toujours plus faibles.

Les captures, sous les mêmes bottillons, d'insectes connus comme *hygrophiles* (tels que *Stenus*, *Bembidium*, etc.) donnent la même courbe que pour *Agriotes*. Dans le cas où les courbes des diverses espèces ne sont pas superposables, celle d'*A. lineatus* concorde toujours avec celle des *hygrophiles*, ce qui prouverait que les exigences de cette dernière espèce vis-à-vis de l'humidité sont plus fortes.

En conclusion, les adultes de *Agriotes obscurus* L., *A. lineatus* L., *A. sputator* L., ont des comportements analogues, ils circulent et se nourrissent la nuit, mâchonnant les jeunes feuilles de graminées. Ils se groupent de préférence sous des bottillons de trèfle, coupé depuis plusieurs jours, ce que nous attribuons à la fois à une hygrophilie marquée et à un chimiotactisme dont la nature et le degré restent à préciser.

La séance est levée à 15^h 40^m.

L. B.

ERRATA.

(Séance du 9 février 1948.)

Note de M. Albert Tortrat, Sur les fonctions orthogonales d'Hermite dérivées d'une exponentielle quadratique. Valeurs asymptotiques :

Page 543, 2^e ligne de la formule, au lieu de

$$-4x_i f_{n_1, \dots, n_r}^2 = \frac{\partial}{\partial x_i} f_{\dots, n_{i-1}, \dots}^2 + \frac{\partial}{\partial \xi_i} f_{n_1, \dots, n_r}^2,$$

lire

$$-4x_i f_{n_1, \dots, n_r}^2 = \frac{\partial}{\partial x_i} f_{\dots, n_{i-1}, \dots}^2 + \frac{\partial}{\partial \xi_i} f_{n_1, \dots, n_r}^2;$$

Page 544, 3^e ligne, au lieu de

$$+ \sum_{i_1, \dots, i_{p-1}} \delta_{i_1, \dots, i_{p-1}} f_{n_{i_1-1}, \dots, n_{i_{p-1}-1}} d\varphi_{i_1, \dots, i_{p-1}} \Big],$$

lire

$$+ \sum_{i_1, \dots, i_{p-1}} \delta_{i_1, \dots, i_{p-1}} f_{n_{i_1-1}, \dots, n_{i_{p-1}-1}} d\varphi_{1, \dots, i_{p-1}} \Big];$$

4^e ligne, au lieu de

$$= d \left[f_{n_i}^2 + \sum_i \delta_i f_{n_{i-1}}^2 + \sum_{i,j} \delta_{i,j} f_{n_{i-1}, n_{j-1}}^2 + \dots + D f_{n_{s-1}, \dots, n_{r-1}}^2 \right],$$

lire

$$= d \left[f_{n_i}^2 + \sum_i \delta_i f_{n_{i-1}}^2 + \sum_{i,j} \delta_{i,j} f_{n_{i-1}, n_{j-1}}^2 + \dots + D f_{n_{s-1}, \dots, n_{r-1}}^2 \right];$$

8^e ligne, au lieu de $x_{i_h+i_1, \dots, i_r}$, lire $x_{i_h+i_1, \dots, i_r}$;

16^e ligne, au lieu de

$$f_{n_i}^2(0) \leq \pi \frac{[n_i!]}{[p_i!]^r} \frac{\sigma^{\Sigma n_i}}{\Lambda r^{\Sigma n_i}}, \quad \text{lire} \quad f_{n_i}^2(0) \leq \prod \frac{[n_i!]}{[p_i!]^r} \frac{\sigma^{\Sigma n_i}}{\Lambda_2^{\Sigma n_i}};$$

18^e ligne, au lieu de

$$\sigma = 1 + r \sum \frac{|\alpha_{ij}|}{\sqrt{\alpha_{ii}\alpha_{jj}}}, \quad \Lambda = \frac{\pi^2}{\sqrt{D}}, \quad \text{lire} \quad \sigma = 1 + 2 \sum \frac{|\alpha_{ij}|}{\sqrt{\alpha_{ii}\alpha_{jj}}}, \quad \Lambda = \frac{\pi^2}{\sqrt{D}};$$

19^e ligne, au lieu de

$$f_{n_i}^2(0) \leq k(M\sigma)^{\Sigma n_i} / \pi \sqrt{n_i}, \quad \text{avec } k = 1/\sqrt{\Lambda},$$

lire

$$f_{n_i}^2(0) \leq k(M\sigma)^{\Sigma n_i} / \Pi \sqrt{n_i}, \quad \text{avec } k = \frac{1}{\Lambda};$$

$$21^e \text{ ligne, au lieu de } K = \frac{er!}{\sqrt{\Lambda}}, \quad \text{lire} \quad K = \frac{e \cdot r!}{\Lambda};$$

26^e ligne, au lieu de $(\partial^{\Sigma n_i} / \partial x_{n_i})$, lire $(\partial^{\Sigma n_i} / \partial x_{n_i}^i)$;

Page 545, 3^e ligne, au lieu de $r = r$, lire $r = 2$;

» » 8^e ligne, au lieu de $d(\partial^r F / \partial x_1 \dots \partial x^r)$, lire $d(\partial^r F / \partial x_1 \dots \partial x_2)$;

10^e et 11^e lignes, au lieu de r^r , lire 2^r ;

13^e ligne, au lieu de (avec $h \leq r$, $i_1 \neq i_2, \dots$), lire (avec $h \leq r$, $i_1 \neq i_2, \dots$);

21^e » au lieu de r^r , lire 2^r .

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1948.

Actualités scientifiques et industrielles. 1031. Physique cosmique. — I. *Genèse, nature et évolution des planètes. Cosmogonie du système solaire. Géogénie. Genèse de la vie*, par ALEXANDRE DAUVILLIER, Paris, Hermann et Cie, 1947; 1 vol. 25^{cm}.

Anciennes manufactures Canson et Montgolfier à Vidalon-les-Annonay. Catalogue des Archives, par JEAN FRACHON. 1 mém. dactylographié 27^{cm}, 5.

Nations Unies. *Bulletin de l'organisation mondiale de la santé*. Vol. I, n° 1. New-York et Genève, Organisation mondiale de la Santé, 1947-1948; 1 vol. 24^{cm}.

École libre des hautes études. New-York, 1948; 1 fasc. 23^{cm}, 5.

Notice sur la vie et l'œuvre de Marcel Godchot (1879-1939), par ANDRÉ MEYER, Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*. Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 fasc. 27^{cm}.

Faune de l'Empire français. VIII. *Annélides polychètes de Nouvelle-Calédonie et des îles Gambier*, par PIERRE FAUVEL. Paris, Office de la recherche scientifique coloniale, Éditions du Muséum, Librairie Larose, 1947; 1 vol. 28^{cm}.

Introduction to non-linear mechanics. Topological methods. Analytical methods non-linear resonance. Relaxation oscillations, by N. MINORSKY. Ann. Arbor, J.-W. Edwards, 1947; 1 vol. polycopié 28^{cm}.

Bulletin of the astronomical Institutes of Czechoslovakia. Vol. I, n° 1. Praha, National Observatory, 1947; 1 fasc. 30^{cm}.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires) : 30^e famille. — *Palmiers*, par H. JUMELLE. Publication posthume mise au point par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE, 1945; 37^e famille. — *Commélinacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE, 1938; 40^e famille. — *Liliacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE, 1938; 49^e famille. — *Orchidées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE, Tome II, 1941; 143^e famille. — *Passifloracées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE, 1945. Tananarive, Imprimerie officielle, 5 vol. 23^{cm}.

Colloquium mathematicum. I. 1. Komitet redakcyjny : BRONISLAW KNASTER, EDWARD MARCZEWSKI, HUGO STEINHAUS, WLADYSLAW ŚLEBODZIŃSKI. Redaktor : EDWARD MARCZEWSKI. Wrocław, Z. Subwencji Wydziału nauki Ministerstwa Oświaty, 1947; 1 fasc. 22^{cm}, 5.

Les maladies des végétaux, par JOSEPH MAGROU. Paris, L'Expansion scientifique française, s. d.; 1 vol. 22^{cm}.

La recherche aéronautique. Bulletin bimestriel de l'Office national d'études et de recherches aéronautiques, n° 1. Paris, O.N.E.R.A., 1948; 1 fasc. 27^{cm}.

Annuaire général de l'Université Laval pour l'année académique 1947-1948, n° 91. Québec, Université Laval, 1947; 1 vol. 22^{cm}, 5.

Principes d'agronomie. Tome I. *Dynamique du sol*, par ALBERT DEMOLON. Paris, Dunod, 1948; 1 vol. 24^{cm}.

La transmission chimique de l'influx nerveux, par BRUNO MINZ, Paris, Éditions médicales Flammarion, 1947; 1 vol. 25^{cm} (présenté par M. R. Courrier).

Ministère de l'Agriculture. *Travaux effectués par les stations agronomiques de 1939 à 1945*. Textes français et anglais. Avignon, Imprimerie Rullière Frères, 1947; 1 vol. 24^{cm}.

Conférence internationale pour la protection de la nature. Procès-verbaux, Résolutions et Rapports publiés par JOHANN BRITTIKOFER. Brunnen, 1947; 1 vol. 23^{cm} (en langues française et anglaise).

Almanach des sciences 1948, présenté par LOUIS DE BROGLIE, avec la collaboration de RENÉ BARTHELEMY, LÉON BINET, MAURICE DE BROGLIE, ROBERT-ESNAULT-PELTERIE, LOUIS FAGE, FRÉDÉRIC JOLIO-CURIE, JOSEPH MAGROU, EMMANUEL DE MARTONNE, membres de l'Institut et de DIVERS, sous la direction de RENÉ SUDRE. Paris, Éditions de Flore et La gazette des lettres, 1948; 1 vol. 19^{cm}.

Propagation des détonations et des déflagrations dans les mélanges gazeux, par NUMA MANSON. Paris, L'Office national d'études et de recherches aéronautiques et de l'Institut français des pétroles, 1947; 1 vol. photocopié 27^{cm}, 5.

Note sur un problème de sondage, par J. BOUZITAT. Paris, Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1947; 1 fasc. 27^{cm}.

The Discovery of the orgone. Vol. II. *The cancer biopathy*, by WILHELM REICH. Translated by THEODORE P. WOLFE. New-York, Orgone Institute Press, 1948; 1 vol. 23^{cm}.

Algérie. Département de Constantine. — Feuille n° 18 : *Blandan*, avec notice explicative par L. JOLEAUD. — Feuille n° 35 : *Munier*, avec notice explicative par L. JOLEAUD. — Feuille n° 49 : *Tamesguida*, avec notice explicative par F. EHLMANN. — Feuille n° 113 : *Oued Okris*, avec notice explicative par J. SAVORNIN. — Feuille n° 118 : *Navarin*, avec notice explicative par J. SAVORNIN. Carte géologique détaillée, publiée par le SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE L'ARMÉE., à l'échelle de 1.50.000^e; 5 planches 79^{cm} × 57^{cm}.